



CLÉLIA APARECIDA DA SILVA OLIVEIRA

**“TRATAMENTO DE CORANTE TÊXTIL POR ELETRÓLISE,
FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE UTILIZANDO LED UV”**

***“TREATMENT OF TEXTILE DYE BY ELECTROLYTIC,
PHOTOLYTIC AND PHOTOCATALYTIC PROCESSES”***

LIMEIRA

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA**

CLÉLIA APARECIDA DA SILVA OLIVEIRA

**“TRATAMENTO DE CORANTE TÊXTIL POR ELETRÓLISE,
FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE UTILIZANDO LED UV”**

Orientador: Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes

***“TREATMENT OF TEXTILE DYE BY ELECTROLYTIC,
PHOTOLYTIC AND PHOTOCATALYTIC PROCESSES”***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia, área de concentração Tecnologia e Inovação.

Master thesis submitted to the Graduate Program in Technology, Faculty of Technology, State University of Campinas for obtaining the title of Master in Technology, in Technology and Innovation concentration area.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA CLÉLIA
APARECIDA DA SILVA OLIVEIRA E ORIENTADA PELO
PROF. DR. PETERSON BUENO DE MORAES

Assinatura do Orientador

LIMEIRA

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Vanessa Evelyn Costa - CRB 8/8295

OL4t Oliveira, Clélia Aparecida da Silva, 1972-
Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV / Clélia Aparecida da Silva Oliveira. – Limeira, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Peterson Bueno de Moraes.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Corante têxtil. 2. Processos Oxidativos Avançados (POA). 3. Degradação fotoeletroquímica. 4. Diodo emissor de luz ultravioleta. 5. Azul Reativo 19. I. Moraes, Peterson Bueno. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Treatment of textile dye by electrolytic, photolytic and photocatalytic processes

Palavras-chave em inglês:

Textile dye

Advanced Oxidative Processes (AOP)

Photo-electrochemical degradation

Ultraviolet light emitting diode

Reactive Blue 19

Área de concentração: Tecnologia e Inovação

Titulação: Mestra em Tecnologia

Banca examinadora:

Peterson Bueno de Moraes [Orientador]

Cassiana Maria Raganhan Coneglian

Christiane de Arruda Rodrigues

Data de defesa: 30-07-2013

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia

FOLHA DE ASSINATURAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

TRATAMENTO DE CORANTE TÊXTIL POR ELETRÓLISE, FOTÓLISE E
FOTOCATÁLISE UTILIZANDO LED UV

Autor: Clélia Aparecida da Silva Oliveira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes
FT/UNICAMP
Presidente



Prof. Dra Cassiana Maria Raganhan Coneglian
FT/UNICAMP



Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes pela disponibilidade em compartilhar sua experiência, pelos seus ensinamentos e orientação, pelos seus conselhos e por acreditar na minha capacidade.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, em especial aqueles que contribuíram com a minha formação.

Aos técnicos dos laboratórios de Análises Físico-Químicas da Faculdade de Tecnologia, pelo auxílio com as análises e por toda colaboração prestada no decorrer da pesquisa.

Às secretárias da pós-graduação, Karen e Fátima, pela paciência e auxílio em todas as horas em que eu precisei.

Aos meus pais, Jorge e Inês, pelo incentivo, apoio, compreensão e por ter me ensinado a ser confiante e a lutar pelo que sonhamos.

Ao meu marido Marcelo, por ficar sempre ao meu lado, mesmo não sendo em companhia física, pelo carinho, paciência, apoio, incentivo e acima de tudo por todo o amor.

À minha filha Letícia que sempre foi a maior razão da minha vida.

Aos colegas do LADESSAM, Laís, Yago e Edivaldo pelo auxílio com as análises, Jefferson pelo auxílio com os gráficos e análises estatísticas e, em especial, a minha amiga Marina que nos dias em que as coisas pareciam ser impossíveis de se resolverem, me fazia tirar forças do além, erguer a cabeça e seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Rodney Bertazzoli por permitir o uso de equipamento do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP e ao doutorando Júlio Fabbri Pereira pelo apoio analítico.

Agradeço a Deus acima de tudo, por estar sempre ao meu lado e por ter me dado o privilégio desta vitória.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.
Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança.”

Albert Einstein

RESUMO

A indústria têxtil gera elevados volumes de efluentes com alta carga orgânica e compostos recalcitrantes, os quais são tratados por sistemas baseados em processos físicos, químicos e biológicos convencionais. Entretanto, o caráter não destrutivo dos tratamentos convencionais representa um sério problema no setor. Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm estado em evidência devido à sua capacidade em degradar inúmeros compostos orgânicos contidos em águas e efluentes. Uma grande quantidade de trabalhos utilizando luz UV a partir de lâmpadas de vapor de mercúrio tem resultado em elevada eficiência de degradação de substratos recalcitrantes incluindo efluentes têxteis; entretanto, demandam elevado consumo de energia elétrica, encarecendo o tratamento. Em contrapartida, o surgimento de Diodos Emissores de Luz Ultravioleta (LED UV) abre novas fronteiras de aplicação no campo de tratamento de águas residuárias, quanto a custo, operacionalidade e tamanho dos sistemas. Nesse trabalho estudou-se a degradação de um efluente têxtil simulado contendo o corante Remazol Azul Brilhante (C.I. Reactive Blue 19) através de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos que utilizam LED UV, utilizando-se dois reatores: um operando em batelada contendo o fotocatalisador TiO_2 e o outro, em fluxo, contendo um cátodo (tela cilíndrica de aço-inoxidável), um tubo de quartzo contendo os LED UV e o Anodo Dimensionalmente Estável (ADE 70% TiO_2 /30% RuO_2). Os resultados demonstraram que, no reator de bancada, a eficiência de remoção de cor foi de 100% para concentração inicial de 50 mg L^{-1} do corante, em 24 horas de tratamento. No reator em fluxo, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito, o processo eletrolítico resultou em eficiência de 65%; o fotoeletrocatalítico, em 68%, operando a 750 L h^{-1} e em $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$. Quando foi utilizado o eletrólito NaCl , obteve-se remoção de 100% da cor em 5 minutos de tratamento a 750 L h^{-1} , independente da concentração inicial do corante utilizada (50 mg L^{-1} ou 100 mg L^{-1}), da concentração do eletrólito (0,05 M ou 0,1 M), da densidade de corrente ($14,3 \text{ mA cm}^{-2}$, $28,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ou $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$) e do processo utilizado.

Palavras-chave: tratamento de corante têxtil; Processos Oxidativos Avançados (POA); degradação fotoeletroquímica; Diodo Emissor de Luz Ultravioleta (LED UV); oxidação do Azul Reativo 19 (*Reactive Blue 19*).

ABSTRACT

The textile industry generates large amount of wastewater containing significant organic load and recalcitrant compounds, which in most cases are treated by conventional systems involving physical, chemical and biological processes, the latter represented mainly by activated-sludge treatment. However, the non-destructive profile of conventional treatments is a serious problem for textile-based industry. Over the past 20 years, the study of Advanced Oxidation Processes (AOP) has been carried out due to its high capacity degradation of numerous organic pollutants contained in waters and wastewaters. Research using UV light from mercury vapor lamps usually has resulted in high efficiency degradation of recalcitrant substrates including textile effluents but requires high electrical power consumption besides other drawbacks. In contrast, the emergence of Ultraviolet Light Emitting Diodes (UV LED) opens new perspectives for application on wastewater treatment, concerning efficiency, footprint and costs of the systems. In this work we studied the degradation of an simulated wastewater containing a textile dye, Remazol Brilliant Blue (C.I. Reactive Blue 19) through electrochemical and photoelectrochemical processes using UV LED as ultraviolet radiation source. The experimental apparatus consisted of two systems: the first, a bench-scale reactor containing TiO_2 photocatalyst (P25 DEGUSSA) in solution, and another pilot-scale system operated in batch recirculation mode composed of an tubular stainless-steel screen cathode, a quartz tube containing the UV LED and a oxide-coated titanium anode ($\text{DSA}^{\text{®}}30\%\text{TiO}_2/70\%\text{RuO}_2$). The results showed total decolorization of a solution containing 50 mg L^{-1} of RB in 24-hour treatment in the bench-scale reactor. Tests on flow reactor using Na_2SO_4 as supporting electrolyte resulted in 65% of color removal using electrolytic process and 68% for photoelectrocatalytic process operating at 750 L h^{-1} and 57.3 mA cm^{-2} . In experiments using the electrolyte NaCl it was obtained 100% in the color degradation within 5 minutes of treatment at 750 L h^{-1} , regardless of the: initial concentration of dye used (50 mg L^{-1} ; 100 mg L^{-1}), concentration of the electrolyte (0.05 M; 0.1 M) and current density value (14.3; 28.7; 57.3 mA cm^{-2}).

Keywords: Textile dye treatment; Advanced Oxidative Processes (AOP); Photo-electrochemical degradation; Ultraviolet Light Emitting Diode (UV LED); Reactive Blue 19 oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico do consumo de água em escala industrial através dos anos	1
Figura 2. Fluxograma representativo dos despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos	09
Figura 3. Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão	13
Figura 4. Análise espectrofotométrica da amostra de um efluente de indústria têxtil comparada a um padrão definido.....	16
Figura 5. Esquema de uma típica estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, empregada no tratamento de efluente têxtil	20
Figura 6. Princípios eletrônicos do processo fotoquímico numa partícula de fotocatalisador ...	29
Figura 7. Mecanismo de formação dos radicais hidroxila e suas rotas de oxidação de compostos orgânicos	34
Figura 8. Representação esquemática do reator de bancada	42
Figura 9. Espectro de emissão do LED UV.	42
Figura 10. (a) Foto do sistema fotoeletroquímico tubular utilizado e (b) representação esquemática do sistema	43
Figura 11. Foto do reator fotoeletroquímico de LED UV	43
Figura 12. Gráfico da remoção da cor em função do tempo de tratamento para reator de bancada com e sem o uso do LED UV	48
Figura 13. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento eletrolítico: $Q = 250 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	51
Figura 14. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento eletrolítico: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	51
Figura 15. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $Q = 250 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	52
Figura 16. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	53

Figura 17. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $J = 14,3 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	54
Figura 18. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $J = 57,35 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	55
Figura 19. Gráfico de Remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$	56
Figura 20. Gráfico de Remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,05 \text{ M}$	57
Figura 21. Gráfico de Remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $J = 57,3 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,05 \text{ M}$	58
Figura 22. Gráfico de Remoção de cor em função do tempo de tratamento: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $J = 57,35 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$	58
Figura 23. Gráfico de Remoção de cor em função do tempo de tratamento: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $J = 28,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$	60
Figura 24. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento eletrolítico: $Q = 250 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	61
Figura 25. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento eletrolítico: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	61
Figura 26. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $Q = 250 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	62
Figura 27. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$	63
Figura 28. Diagrama de Pareto para remoção de cor por processo eletrolítico utilizando as variáveis: tempo, densidade de corrente (J) e vazão (Q)	64
Figura 29. Diagrama de Pareto para remoção de cor por processo fotoeletrolítico utilizando as variáveis: tempo, densidade de corrente (J) e vazão (Q).....	65
Figura 30. Gráfico de efeito entre as variáveis.....	66
Figura 31. Gráfico de interações entre as variáveis.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poluentes encontrados nos efluentes, origens e impactos ambientais	10
Tabela 2. Classificação de corantes têxteis, suas associações com as fibras e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes	12
Tabela 3. Características do Corante Remazol Azul Brilhante	14
Tabela 4. Requisitos de qualidade da água para uso na indústria têxtil	17
Tabela 5. Métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção da cor de efluentes têxteis	21
Tabela 6. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[]	concentração
ADE [®] / DSA [®]	ânodos dimensionalmente estáveis
AM	azul de metileno
BC	banda de condução
BV	banda de valência;
cm ²	centímetros quadrado
CQB	quartzo-catalisador-líquido
COT	carbono orgânico total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ϵ_{BG}	energia de band-gap
$\epsilon_{térmica}$	energia térmica
eV	elétrons-volt
g L ⁻¹	gramas por litro
g/mol	gramas por mol
h	horas
J	densidade de corrente
Km ³	quilômetros cúbicos
λ	comprimento de onda
LED UV	Diodos Emissores de Luz Ultravioleta
L h ⁻¹	litros por hora
LR 04	laranja reativo 04
M	molar
mA	miliampere
mA cm ⁻²	miliampères por centímetros quadrado
mcd	micro candelas
mg	miligrama

mg L ⁻¹	miligramas por litro
min	minutos
mL	mililitros
mmol	milimol
mW	megawatt
nm	nanômetro
pH	potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
Q	vazão
QLC	quartzo-líquido-catalisador
RAB	remazol azul brilhante
RB-19	azul reativo 19
RhB	rodamina B
rpm	rotações por minuto
SDT	sólidos dissolvidos totais
SSL	luz de estado sólido
V	volts
VB 46	vermelho básico
VC	vermelho Congo
VD 23	vermelho direto 23
VM	verde malaquita
VR 22	vermelho reativo 22
W	watts
WPE	Wall Plug Efficiency

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 A Indústria têxtil	6
3.1.1 Processo produtivo	6
3.2 Características físico-químicas dos efluentes têxteis	8
3.3 Corantes	11
3.4 Problemática da cor	14
3.4.1 Padrões de lançamento	16
3.5 Métodos de tratamento de efluente têxtil para remoção da cor	17
3.5.1 Processos físico-químicos	18
3.5.2 Processos biológicos	18
3.5.3 Processos químicos	19
3.6 Processos avançados para tratamento de efluentes	21
3.6.1 Processos eletroquímicos	24
3.6.2 Fotólise	27
3.6.3 Processos fotocatalíticos	28
3.6.4 Processos fotoeletrocatalíticos	32
3.7 Considerações sobre os fotorreatores	35
3.8 Tipos de lâmpadas para fotorreatores	36
3.8.1 Lâmpadas UV tradicionais	36
3.8.2 Diodo Emissor de Luz Ultravioleta (LED UV)	37
3.9 Processo Fotocatalítico por LED e LED UV	37
4. MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 Soluções utilizadas no experimento	41
4.2 Sistema experimental	41
4.2.1 Sistema de bancada	41
4.2.2 Reator fotoeletroquímico em fluxo	42

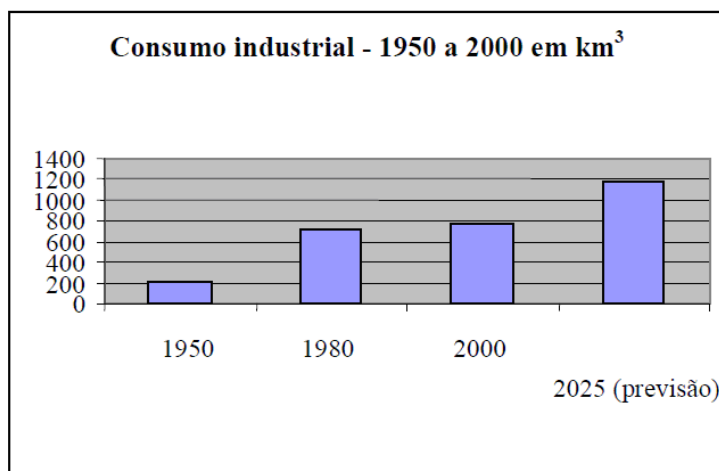
4.2.3 Funcionamento do reator fotoeletroquímico em fluxo	44
4.3 Procedimento analítico	44
4.3.1 Absorbância	44
4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	44
4.3.3 Medida de pH.....	45
4.3.4 Medida de temperatura	45
4.3.5 Carbono Orgânico Total (COT)	45
4.4 Procedimento experimental e metodologia de tratamento dos dados	45
4.4.1 Fases experimentais do reator de bancada.....	46
4.4.2 Fases experimentais do reator fotoeletroquímico	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Tratamento utilizando sistema de bancada visando remoção de cor	48
5.2 Tratamento utilizando reator fotoeletroquímico em fluxo	50
5.2.1 Valores de pH e temperatura da amostra.....	50
5.2.2 Verificação da influência da densidade de corrente para o eletrólito Na ₂ SO ₄	50
5.2.3 Verificação da influência da variação da vazão de recirculação para o eletrólito Na ₂ SO ₄	53
5.2.4 Verificação da influência da densidade de corrente para o eletrólito NaCl	55
5.2.5 Verificação da influência da variação da vazão de recirculação para o eletrólito NaCl	57
5.2.6 Verificação da influência dos processos eletrolítico e fotoeletrocatalítico	58
5.2.7 Verificação da variação do tipo de eletrólito no tratamento fotoeletrocatalítico	59
5.2.8 Análise de Carbono Orgânico Total (COT) utilizando o eletrólito Na ₂ SO ₄	60
5.2.9 Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	63
5.3 Análise estatística para as fases realizadas com Na ₂ SO ₄	63
5.3.1 Diagrama de Pareto	63
5.3.2 Gráficos de interação	65
6 CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância mais abundante na terra, sendo o estoque natural de água existente no planeta da ordem de 1.386.000.000 de Km^3 . Entretanto a água doce constitui uma fração mínima do capital hídrico mundial, onde 97,5% da água do mundo corresponde à massa líquida dos oceanos, mares e lagos salgados, portanto imprópria para consumo. Apenas 2,5% restante correspondem às águas doces e, desse total, 90% estão nos mananciais subterrâneos e apenas 10% estão na superfície. Do total de água disponível para o consumo mundial, cerca de 70% são utilizados na agricultura. A indústria é responsável por 22%, ficando apenas 8% para uso doméstico (TOLEDO, 2004). Diante desta fração de consumo de água doce, os problemas de contaminação destas águas naturais vêm ganhando atenção e preocupação ambiental da sociedade.

Quanto ao consumo de água em escala industrial, observa-se um aumento de acordo com o crescimento e desenvolvimento econômico do planeta, contribuindo em muito para a escassez deste recurso (Figura 1).

Figura 1. Gráfico do consumo de água em escala industrial através dos anos



Fonte: Clarke e King (2005).

Os dados apresentam crescimento acentuado entre os anos de 1950 e 1980, período em que ocorreu grande índice de desenvolvimento industrial; entre 1980 e 2000 o crescimento se

apresentou moderado, porém a projeção que se tem para 2025 é um aumento de 5 vezes do consumo em relação a 1950.

Estima-se que até 2025, a indústria será responsável por 24% do consumo mundial de água. As indústrias despejam de 300 a 500 milhões de toneladas de metais pesados e outros dejetos nas águas. Ainda para 2025 projeta-se um aumento de 50% no consumo de água nos países em desenvolvimento e de 18% nos países desenvolvidos. Com relação à indústria, o setor têxtil consome por volta de 15% da água, gerando rejeito, na maioria dos casos, extremamente contaminado depois dos processos. A presença de corantes que não se fixam na fibra torna os efluentes têxteis altamente coloridos (TOLEDO, 2004).

A água é usada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram em cada processo, bem como para remoção do excesso destes produtos empregados para o beneficiamento de fios e tecidos (TWARDOKUS *et al.*, 2005).

As perdas vêm de banhos dados aos tecidos: uma parte dos corantes não são fixados à fibra (STYLIDI *et al.*, 2003) e, por não apresentarem 100% de fixação no artigo têxtil, são perdidos no efluente após o processo de tingimento. Contudo, com a escassez de recursos naturais, a água já está sendo avaliada como um componente a mais nas planilhas de custos das empresas (TWARDOKUS *et al.*, op.cit.). Além disso, há possíveis efeitos no ambiente, que podem ser aumento na incidência de carcinomas e mutações genéticas, alterações nos ciclos biológicos e, esgotamento e poluição dos mananciais hídricos (KUNZ *et al.*, 2002). Diante dos problemas ambientais gerados pelas indústrias têxteis, estas buscam alternativas para tratamento de resíduos industriais, sendo que os corantes são os compostos mais difíceis de serem tratados por serem de origem sintética e aromáticos de estrutura complexa (YUZHU e VIRARAGHAVAN, 2001). Os corantes dispersos no meio aquoso são facilmente detectáveis, em alguns casos, visíveis mesmo em concentrações abaixo de 1 mg L^{-1} . Consequentemente, pequenas quantidades de corante lançadas no ambiente podem causar acentuada mudança de coloração em cursos d'água, sendo que os problemas ambientais podem ser inferidos como consequências do extensivo uso de corantes orgânicos sintéticos (BALI, 2004).

A indústria têxtil ocupa posição de destaque no aspecto socioeconômico de um país, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas. Diante da crescente competitividade de um mundo globalizado, a indústria, especialmente a têxtil, deve dirigir seus

esforços no sentido de reduzir custos, melhorando processos e tornando seus produtos competitivos num mercado cada vez mais disputado. Portanto, propostas alternativas visando economia no consumo de água e o reúso da mesma, bem como, melhorar as características das fibras proporcionando processos com menor consumo de corantes e auxiliares e uma maior interação dos corantes com a fibra do tecido é de suma importância para o setor têxtil.

Com o crescimento econômico observado no mundo, com significativa participação da atividade têxtil, em função do consumo de água e da possibilidade de geração de impacto ao meio ambiente, reforça-se em muito a necessidade de um crescimento ordenado e com critérios para que a natureza seja capaz de remediar.

De maneira geral, os efluentes têxteis são tratados por sistemas que envolvem processos físicos, químicos e biológicos, este último, representado principalmente por sistemas de lodo ativado. Embora sistemas de lodo ativado permitam a remediação de grande parte da carga orgânica não colorida dos efluentes têxteis, o processo consiste da transferência da poluição para o substrato, gerando grande quantidade de lodo. O caráter não destrutivo dos tratamentos convencionais representa um sério problema no setor, incentivando a criação de processos destrutivos de maior eficiência (ZANELLA, 2010).

Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados (KLAVARIOTI *et al.*, 2009). POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação ultravioleta (UV). Uma grande quantidade de trabalhos utilizando luz UV a partir de lâmpadas de vapor de mercúrio têm demonstrado a elevada eficiência de degradação dos processos oxidativos avançados frente a inúmeras matrizes contendo compostos recalcitrantes, incluindo efluentes têxteis. Entretanto, lâmpadas UV convencionais demandam elevado consumo de energia elétrica encarecendo o tratamento. Em contrapartida, o surgimento de Diodos Emissores de Luz

ultravioleta (LED UV) abrem novas fronteiras de aplicação no campo de tratamento de águas residuárias.

Diante do exposto, neste trabalho é proposto o uso de LED UV conjuntamente com eletrólise e fotocatalisador para degradar um efluente têxtil simulado contendo o corante Remazol Azul Brilhante (R) por meio de reatores operando em batelada e em batelada com recirculação, objetivando principalmente a remoção de cor.

2 OBJETIVOS

Este trabalho estudou a degradação de efluente simulado de indústria têxtil contendo o corante Remazol Azul Brilhante (C.I. Reactive Blue 19) através de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos que utilizam LED UV (Diodos Emissores de Luz Ultravioleta), variando-se a vazão de recirculação, o tempo de tratamento, o tipo e a concentração inicial do corante e a influência do uso da radiação em relação ao processo eletrolítico operando isoladamente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Indústria têxtil

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Por meio dela o Brasil iniciou seu processo de industrialização (LEÃO *et al.*, 2002).

O caráter industrial das atividades têxteis ocorreu no Brasil somente após a proclamação da independência em 1822. Inicialmente, mesmo apresentando aspectos meramente artesanais, já se previa a evolução econômica desta atividade, a qual estava ligada diretamente às culturas de fibras naturais como algodão, juta, lã, rami, linho, seda, sisal, entre outros (COELHO, 1996).

A indústria têxtil se modernizou com máquinas e equipamentos e atualmente encontra-se entre as oito maiores atividades industriais, desempenhando um importante papel no aspecto socioeconômico do país (SOTTORIVA, 2002).

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90% do faturamento e a maior parcela da produção do setor seja devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO *et al.*, 2002).

3.1.1 Processo produtivo

Segundo Immich (2006) o estudo do processo produtivo e das operações industriais constitui um fator de grande importância para se prever a origem, quantidade e características dos poluentes industriais.

O processo produtivo da cadeia têxtil inicia-se com as fibras indo para a fiação, seguindo para a tecelagem plana ou para a malharia e, por último, para o acabamento.

As fibras têxteis podem ser de origem natural (animal e vegetal) ou manufaturadas (sintéticas ou artificiais). Dentre as fibras de origem natural, destacam-se o algodão e a lã. As fibras manufaturadas podem ser produzidas a partir da celulose regenerada (viscose ou acetato) ou totalmente sintéticas (poliéster ou poliamida).

Após o acabamento, o tecido é submetido a uma inspeção para detectar defeitos de tecelagem que, quando possível, são corrigidos. Ao final da inspeção são iniciados os processos a úmido, que compreendem: mercerização, alcalinização, purga, alveamento químico e tingimento.

Na fase do beneficiamento primário os tecidos passam por tratamentos para eliminar óleos, ceras, pigmentos e sujeiras em geral adquiridas durante a fiação e a tecelagem. Esta fase inclui os processos de:

- Mercerização: consiste no tratamento das fibras com solução de hidróxido de sódio concentrada, a frio, que é aplicada aos fios ou tecidos de algodão sob tensão. A solução alcalina é removida por lavagens e neutralizada com ácido acético ou clorídrico, que também é removido por enxágües. Este tratamento proporciona ao material celulósico um brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento.
- Purga: o objetivo é retirar impurezas naturais do tecido ou fio. Os tecidos sintéticos são submetidos a uma purga leve, apenas para a retirada de gomas. A remoção das impurezas ocorre a quente e inclui a adição de diversos produtos químicos, como álcalis, surfactantes e agentes auxiliares (umectantes, complexantes, dispersantes).

Este processo torna a fibra mais absorvente, promovendo uma melhor eficácia dos tratamentos subsequentes.

- Alveamento: é um processo químico que elimina a cor indesejável de fibras, fios ou tecidos. Atualmente, o produto mais utilizado neste processo é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Durante o beneficiamento secundário ocorre o tingimento dos tecidos, que pode ocorrer por três métodos, de acordo com o tipo de introdução do corante na fibra:

1. Tingimento por exaustão: difusão do corante dissolvido para o interior das fibras (contínuo ou em batelada);
2. Tingimento com pigmentos: deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante;
3. Tingimento com géis: incorporação do corante durante a produção de fibras sintéticas.

O beneficiamento terciário é a etapa final do acabamento onde os tecidos são submetidos

a uma série de processos visando conferir aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de promover diversos tipos de resistência ao uso. Dessa forma, são conferidas algumas características como: largura regular, medida requerida pelo comprador, toque e estabilidade dimensional. Também é importante o aspecto visual, como: acabamento final, brilho, relevo e transparência, características que são conferidas nesta fase do processo.

O acabamento pode ser mecânico (chamuscagem, ciré, lixagem, felpagem, etc.) ou químico (como amaciamento, adição de produtos que conferem ao tecido repelência à água e outros capazes de evitar rugas).

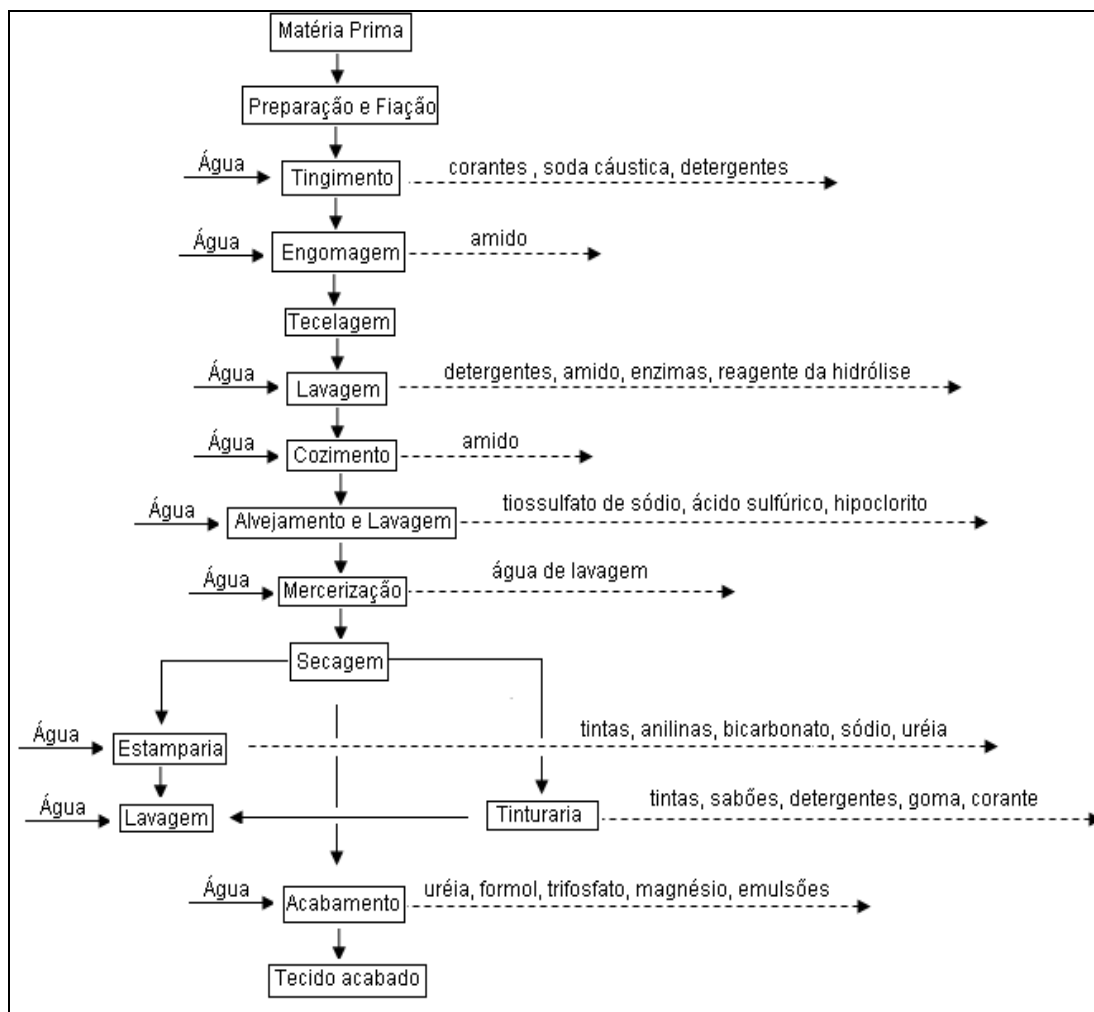
3.2 Características físico-químicas dos efluentes têxteis

Uma das características mais prejudiciais da indústria têxtil é o elevado consumo de água, fazendo com que esse segmento ocupe o 4º lugar mundial de indústrias com alto potencial poluidor. O maior consumo de água e, conseqüentemente, maior geração de efluentes está nas etapas de lavagem, alvejamento, tingimento e acabamento. A carga de poluente presente nesse efluente está diretamente relacionada com a fibra do tecido cru. Além dos corantes, pigmentos e produtos auxiliares, o efluente têxtil apresenta grande quantidade de outros compostos, fazendo com que este tipo de efluente apresente toxicidade à vida aquática, pois diminuem o oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características físicas dos cursos da água (MAGALHÃES, 2007).

O pH, que varia entre o ácido e o alcalino, a turbidez e a coloração do efluente dependem do tipo de corante utilizado. Os efluentes apresentam altos valores de sólidos totais e temperaturas acima de 30°C. O volume de água usado é grande e varia dependendo do tecido utilizado (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). A industrialização tem acarretado aumento considerável na produção de contaminantes, em geral tóxicos e persistentes no meio ambiente. Estima-se que 90% dos poluentes destas fábricas sejam de produtos químicos (BALAN, 1999).

Inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil. A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas deste processo e os despejos gerados em cada fase do processamento.

Figura 2. Fluxograma representativo dos despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos



Fonte: Lopes (1999).

A caracterização dos efluentes é extremamente complexa devido à grande variabilidade das substâncias presentes. Assim, para cada tipo de efluente de um processo, necessita-se de um tratamento ou mais tratamentos específicos para ajustar sua composição às especificações exigidas.

Assim, um dos problemas da sociedade tem sido a contaminação de recursos naturais por efluentes do setor têxtil devido às grandes instalações e, consequentemente, ao grande volume de

resíduo gerado. A Tabela 1 traz uma série de poluentes encontrados nos efluentes incluindo suas origens e os impactos ambientais que estes geram.

Tabela 1. Poluentes encontrados nos efluentes, origens e impactos ambientais

POLUENTE	CAUSAS DA POLUIÇÃO	ORIGENS DOS POLUENTES	IMPACTOS AMBIENTAIS
Cor	Cor natural das matérias brutas.	Tingimento, lavagem de peles.	Cenário ruim, obstrução do metabolismo de vidas aquáticas.
pH	Álcalis (NaOH, NH ₄ OH).	Mercerização.	pH alto, espumas, morte de micro-organismos.
DBO	Amido, acetato, etc.	Desengomagem, tingimento.	Diminui abastecimento público, morte de micro-organismo, menor utilização da água.
DQO Inorgânico	Compostos de zinco, Na ₂ S ₂ O ₄ .	Redução do índigo, desengomagem, impressão.	Consumo rápido de oxigênio dissolvido.
DQO Orgânico	Ácidos orgânicos, óleos e graxas, solventes, amido, corante, agente ativo interfacial, resina, aldeído, tanino.	Tingimento, amaciamento, solubilização de corante, desengomagem, tanino, processos ácidos, acabamento, etc.	Consumo de oxigênio dissolvido, geração de odores, aceleração da eutrofização.
Nitrogênio/fosfato	Amônia, aminas, ácido fosfórico, auxiliar de tingimento.	Descoloração, neutralização, amaciamento.	Eutrofização de áreas aquáticas, excesso de nitrogênio.
Substâncias Nocivas Inorgânicas	Dicromato, cobre, estanho disponível.	Tingimento oxidativo, fixador de corante, acabamento.	Tóxico (ação nociva direta, obstrução de tratamento do efluente).
Substâncias Nocivas Orgânicas	Formol, fenol, aminoácido, corante, agente ativo interfacial.	Processos formais, processando resinas, tingimento, acabamento.	Espumas tóxicas.
Odor Ofensivo (Enxofre)	H ₂ S, mercaptano.	Corantes sulfúricos.	Corrosão de metais, acidente de trabalho, desmaios.
Outros Odores Ofensivos	Aminoácido, cloro, ácido orgânico, amônia.	Tingimento, descoloração, branqueamento.	Não citado pelo autor
Resíduos	Amido, todos os sólidos suspensos.	Engomagem, desengomagem, tratamento de efluente.	Odor ofensivo, emissão, ocupação da terra.

Fonte: Santos (2006).

3.3 Corantes

O tingimento de tecidos começou há milhares de anos. Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos e flores, e de substâncias extraídas de animais. Muitos dos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos. O uso de corantes pelo homem tem mais de 4 mil anos. Mesmo nas cavernas, eram utilizados pigmentos para fazer inscrições rupestres. Inicialmente, obtidos de fontes naturais. O uso de corantes artificiais só iniciou-se em 1856; entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados, exemplos são o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima, a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta européia e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos (SCHEEREN, 2002).

Em 1856, o químico inglês William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a malveína, o primeiro corante sintético passando, após, a produzir outros corantes artificiais.

Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Mesmo o índigo, foi obtido sinteticamente, em 1880.

Em um sentido amplo, corante é todo composto que, por ter a capacidade de absorver seletivamente a luz, adquire intensa coloração, conferindo cor aos corpos aos quais se junta (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes são geralmente constituídos de moléculas pequenas, que possuem dois grupos principais: o cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que permite a fixação do corante à fibra (KUNZ *et al.*, 2002; PARSONS, 2004). Podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular e com a forma de coloração da fibra, também chamada de substrato têxtil. Quanto à forma de fixação, os corantes podem ser classificados nos principais grupos: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba (ou corantes vat), de enxofre, dispersivos, pré-metálicos e branqueadores (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação de corantes têxteis, suas associações com as fibras e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes

Tipo de Corante	Característica	Tipos de fixação e fibras de aplicação	Estimativa de perda em efluentes (%)
Ácido	Aniônico, altamente solúvel*, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, nylon e lã	5 – 20
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solubilidade*, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas, nylon e lã	2 – 10
Diretos	Aniônico, altamente solúvel*, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, algodão e viscose	5 – 30
Básicos	Catiônico, altamente solúvel*	Ligações iônicas, fibras acrílicas	0 – 5
Dispersos	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel*, bem resistente à lavagem	Impregnação coloidal e adsorção, poliéster, nylon, fibras acrílicas, acetato de celulose	0 – 10
Reativos	Aniônico, altamente solúvel*, bem resistente à lavagem	Ligações covalentes, algodão, viscose, lã	10 – 50
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação in situ ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	10 – 40
Vat ou à Cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação in situ ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	5 – 20
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação in situ ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	2 – 3

* Solubilidade em água.

¹Precipitação in situ: por serem insolúveis, esses corantes necessitam de adição de compostos como o ditionito de sódio em solução alcalina, que os transforma em um composto solúvel, que, posteriormente, com o contato com o ar, retornam à sua forma original (GARATINI e ZANONI, 2000).

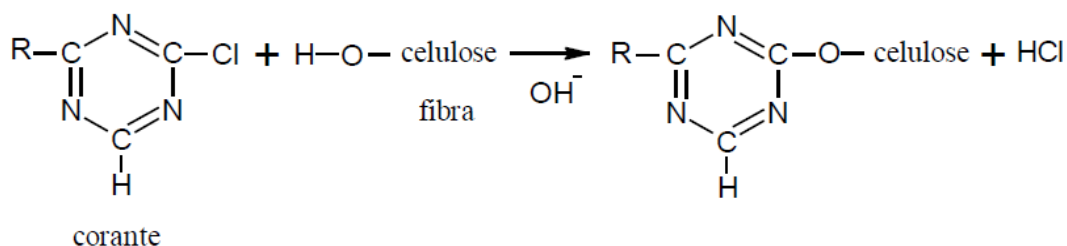
Fonte: Parsons (2004).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) os corantes são aplicados ao tecido, geralmente, com um banho, na forma de uma solução aquosa. A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras envolvem interações por ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e ligações covalentes.

O corante a ser utilizado neste trabalho pertence ao grupo de corantes reativos. Os corantes reativos são solúveis em água e reagem com algumas fibras têxteis, formando uma ligação do tipo covalente.

As interações covalentes são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão, conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 3. Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão



Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

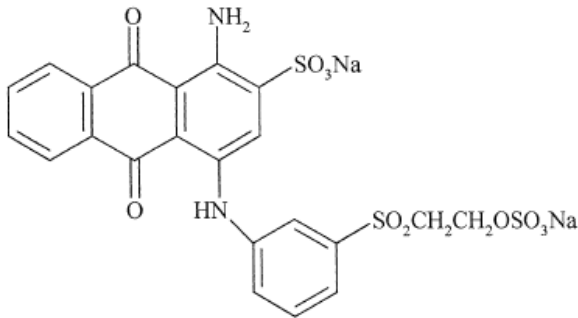
Os corantes reativos são a mais importante classe de corantes utilizada hoje em dia, e pode ser usado em fibras celulósicas, em seda ou lã. São corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, também com grupo amino das poliamidas.

Os principais tipos de corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. O corante Remazol Azul Brilhante, também conhecido como Reactive Blue 19 (Azul Reativo 19, RB19) é

muito resistente à oxidação química devido à sua estrutura aromática (antraquinona) altamente estabilizada por ressonância. Sua baixa eficiência na fixação (75 a 80%) é devido à competição entre a formação da forma reativa (grupo vinilsulfona) e reações de hidrólise (LIZAMA *et al.*, 2002).

As principais características do corante encontram-se descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Características do Corante Remazol Azul Brilhante

Estrutura química:	
	
Nome genérico (color index):	C.I Reactive Blue 19
Sinônimo:	Remazol Azul Brilhante R
Fórmula molecular:	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₁₁ S ₃ Na ₂
Massa molecular:	626,54 g/mol
Registro no CAS:	2580-78-1
λ máx	592 nm

3.4 A Problemática da cor

A cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes tanto industriais como domésticos (APHA, 2005).

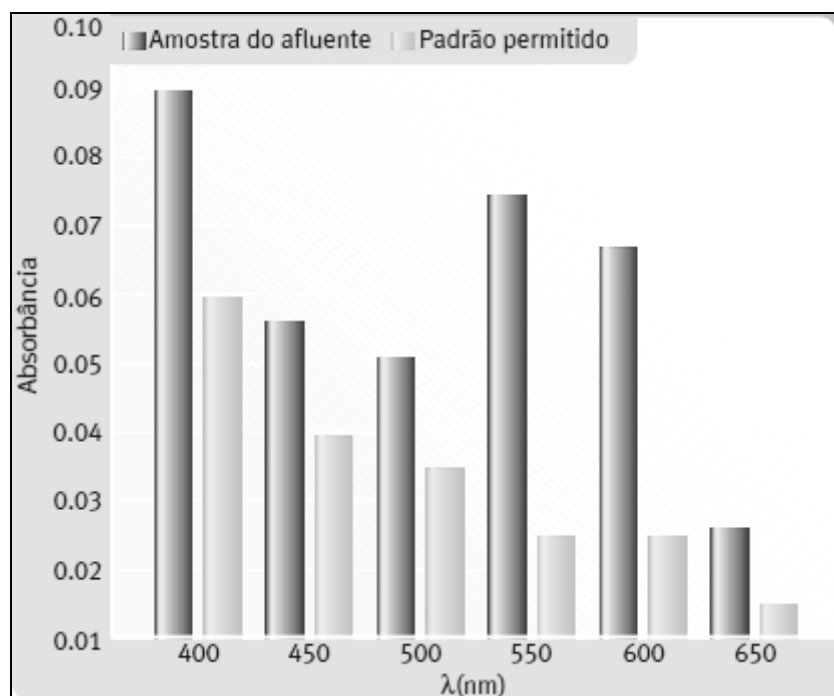
Os efluentes industriais apresentam características bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de espécies que conferem cor ao efluente, o que torna bastante difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (KAO *et al.*,

2001). A maior preocupação está associada à classe de corantes que possuem o grupo azo devido a sua grande resistência à degradação natural e seu potencial carcinogênico e mutagênico (GONÇALVES *et al.*, 1999). Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática (KAMMRADT, 2004).

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg L^{-1}). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos (ANLIKER, 1978). De modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotometricamente permitido, definido na literatura (HOLME, 1984), o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios (Figura 4). Assim, através da comparação direta entre absorbância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto. Entretanto, a níveis não detectáveis em escala espectrofotométrica, o problema é mais sério e envolve acumulação, biodisponibilidade, etc (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Figura 4. Análise espectrofotométrica da amostra de um efluente de indústria têxtil comparada a um padrão definido



Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

3.4.1 Padrões de lançamento

A Resolução do CONAMA nº 430/11 que complementa e altera a Resolução nº 357/05, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração. Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento (BRASIL, 2011). A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando as fiscalizações são feitas exclusivamente em função das características do efluente.

A Lei federal nº 9.433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país (BRASIL, 1997).

É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reuso de água no processo produtivo torna-se uma meta a ser alcançada.

Os efluentes oriundos de processos de tinturaria apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo: a qualidade requerida da água para o tingimento é alta em termos de ausência de cor e o processo de tratamento empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização (KAMMRADT, 2004).

A qualidade da água nos processos de tingimento e estamparia é importante para a qualidade do produto têxtil, tornando-se de fundamental importância no atual contexto de competição econômica à escala global. Na Tabela 4 estão apresentados os valores indicativos dos requisitos de qualidade para a água utilizada em diferentes processos da indústria têxtil.

Tabela 4. Requisitos de qualidade da água para uso na indústria têxtil

Etapa do Processo Têxtil	Parâmetros						Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)
	Cor (UH)	CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	Ferro (mg L ⁻¹)	Manganês (mg L ⁻¹)	pH	SDT (mg L ⁻¹)	
Engomagem	5	25	0,3	0,05	6,5 – 10,0	100	5
Lavagem	5	25	0,1	0,01	3,0 – 10,5	100	5
Branqueamento	5	25	0,1	0,01	2,0 – 10,5	100	5
Tingimento	5	25	0,1	0,01	3,5 – 10,0	100	5

Fonte: FIESP/CIESP (2004).

3.5 Métodos de tratamento de efluente têxtil para remoção da cor

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física. Todos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil.

No presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica (CRINI, 2005).

3.5.1 Processos físico-químicos

Nos processos físico-químicos, a aplicação de operações físicas é o princípio que predomina na remoção dos contaminantes. Os principais tratamentos físicos são representados por processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção), e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (SOTTORIVA, 2002).

Diferentes métodos físicos são amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodíálise) e troca iônica. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização. A troca iônica não tem sido muito utilizada para tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente porque não pode acomodar uma ampla variedade de cores. A vantagem deste método inclui nenhuma perda de adsorvente na regeneração. A maior desvantagem é o alto custo operacional (IMMICH, 2006).

Os processos físicos, em sua maioria, fazem a depuração ou separação do contaminante do efluente. Entretanto, o problema persiste, visto que não há destruição destes compostos, ocorrendo somente transferência de fase e redução de volume (FREIRE *et al.*, 2000).

3.5.2 Processos biológicos

São processos baseados na remoção de contaminantes por meio da atividade biológica. Os principais processos biológicos estão fundamentados na oxidação aeróbia (sistemas de lodo ativado, filtros biológicos e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendente) e mista (digestão de lodo e fossas sépticas).

O processo biológico com lodo ativado tem lugar de destaque, em função da sua elevada capacidade de diminuição da DBO, em tempos relativamente pequenos. O processo baseado na utilização de micro-organismos caracteriza-se por, além de metabolizar matéria orgânica, tender a formar flocos facilmente decantáveis. Nestes processos, o efluente e a biomassa são intimamente misturados, agitados e aerados, o que leva à conversão da matéria orgânica a CO_2 , H_2O , NH_4^+ e à proliferação das espécies biológicas. Após o tratamento, o lodo é separado do efluente através da sua submissão a decantadores (SOTTORIVA, 2002).

Os processos biológicos são destrutivos e tem uma grande facilidade de implementação em sistemas de grande escala, mas apresentam o inconveniente de serem bastante susceptíveis à composição do efluente, além de produzirem grande volume de lodo (KUNZ *et al.*, 2002).

3.5.3 Processos químicos

Baseiam-se na utilização de produtos químicos, na degradação das espécies poluentes. Dentre os mais comuns estão: floculação, precipitação química, oxidação química, cloração e correção do pH (SOTTORIVA, 2002). Em termos práticos, raramente são adotados isoladamente.

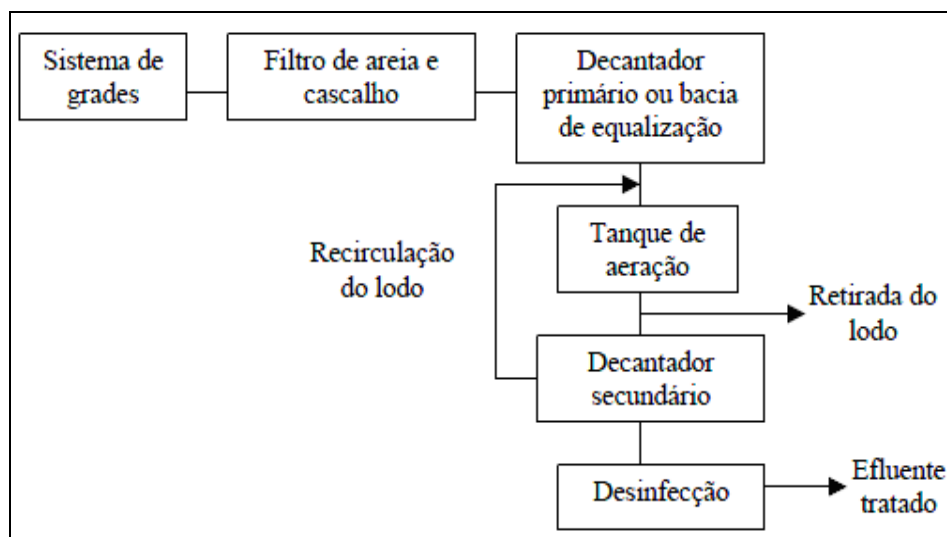
O tratamento físico-químico por coagulação-floculação de águas residuárias decorrentes dos processos de indústrias como curtume, celulose, papel e têxteis, tem sido empregado na maioria das vezes, a nível primário, precedendo tratamento biológico de depuração com o objetivo de reduzir a carga orgânica afluente (NUNES, 1996).

O processo químico de oxidação para remoção de cor é frequentemente o mais usado devido ao seu manejo simples. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, tais como cloro, ozônio, UV/peróxido, UV/ozônio ou outras técnicas oxidantes ou combinações de técnicas.

Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

A Figura 5 apresenta uma típica estação de tratamento de efluentes utilizada pela indústria têxtil.

Figura 5. Esquema de uma típica estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, empregada no tratamento de efluente têxtil



Fonte: Metcalf e Eddy (1991).

O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um processo moderno, e um método poderoso de controle de poluição, oferecendo uma alta eficiência de remoção. Este processo, muitas vezes, não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Os controles são fáceis e os reatores eletroquímicos são compactos, e previnem a produção de subprodutos indesejáveis. O método eletroquímico mostra uma remoção de cor eficiente e econômica e alta eficiência para degradação de poluentes recalcitrantes

Na Tabela 5 indicam-se as vantagens e desvantagens de alguns dos métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção da cor de efluentes têxteis.

Tabela 5. Métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção da cor de efluentes têxteis

Métodos físico-químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente de Fenton	Remoção efetiva de cor	Formação de lodos
Método fotoquímico	Não há formação de lodos	Formação de subprodutos
Tratamento eletroquímico	Produtos finais de baixa toxicidade	Custo da energia elétrica
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Apenas transfere o poluente de fase
Aparas de madeira	Boa adsorção de corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Sílica gel	Remoção efetiva de corantes básicos	Reações secundárias
Filtração por membrana	Remoção efetiva de todos os tipos de corantes	Formação de lodos muito concentrados
Troca iônica	Regeneração do adsorvente	Ineficaz para alguns corantes
Ozônio	Aplicação no estado gasoso	Tempo de ½ vida reduzido (20 min)
Eletro-coagulação	Economicamente viável	Considerável formação de lodos

Fonte: Robinson *et al.* (2001).

3.6 Processos avançados para tratamento de efluentes

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível vem se tornando constante, devido as imposições legais cada vez mais rigorosas no que diz respeito a qualidade do descarte liquido. Dentro deste contexto, os POA vêm crescendo e difundindo-se bastante nos últimos anos, principalmente por serem processos de tratamento destrutivos da espécie contaminante, ou seja, o mesmo não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado totalmente através de uma série de reações químicas, sem geração de espécies tóxicas na maioria dos casos.

Segundo Teixeira e Jardim (2004), a utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção da água é bastante antiga e iniciou em 1886. No entanto, somente em 1973 é que foi usada, pela primeira vez, a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, em um trabalho apresentado no Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes. Neste trabalho foi utilizada a combinação de ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Pouco tempo antes, Fujishma e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de

TiO₂ gerando hidrogênio e, em 1976, foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto em gasosa. Estes trabalhos foram o ponto de partida para que estas tecnologias fossem conhecidas e difundidas.

Na atualidade, os POA são considerados como uma das mais efetivas ferramentas para o tratamento de efluentes, especialmente de substratos coloridos e recalcitrantes frente a processos convencionais. Os POA são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados para atuarem como principais agentes oxidantes. Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) ou por radiação UV ou visível (BEHNAJADY *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2008).

Ao se combinarem com os substratos poluentes, estes radicais levam à formação de espécies instáveis, usualmente radicais peroxidados (Equações 1 e 2), as quais tendem a degradar até completa mineralização (RAJKUMAR *et al.*, 2007; ZHIYONG *et al.*, 2008).



Os POA são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Os principais tipos de POA estão citados na Tabela 6.

Tabela 6. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	UV (fotólise)
	UV/Vácuo (vácuo ultravioleta)
	O ₃ /UV (ozonização fotolítica)
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)/UV (foto-Fenton)
	Sem Irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
Sistemas Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (reagente de Fenton)
	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fenton like)
	Com Irradiação
	Semicondutor/O ₂ /UV (fotocatálise)
	Semicondutor/H ₂ O ₂ /UV
	Sem Irradiação
	Eletro-Fenton

Fonte: Huang *et al.* (1993).

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, as características da fonte luminosa, a geometria do reator, o pH, a temperatura e a presença de ânions. Além disso, quando dióxido de titânio é usado como oxidante, há ainda a influência das propriedades deste, da sua concentração e da sua forma cristalina (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

Os POA possuem uma série de vantagens, dentre as quais podem ser citadas:

- Mineralizam o poluente, não ocorrendo apenas o processo de transferência de fase;
- São muito usados para compostos resistentes aos outros tipos de tratamento;
- Transformam produtos recalcitrantes em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em processos combinados, como pré ou pós-tratamento;
- Tem forte poder oxidante com elevada cinética de reação;
- Geralmente não precisam de pós-tratamento ou disposição final;

- Se for usado oxidante em concentração suficiente, mineralizam o contaminante e não geram subprodutos;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando em menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Apesar de ser uma alternativa de tratamento bastante promissora, a geração do radical hidroxila apresenta dificuldades na sua implementação em grande escala, tais como a adição de reagentes instáveis como ozônio, peróxidos, etc e a necessidade de separação do fotocatalisador da solução, quando não imobilizado. Outro problema que aumenta o custo da remediação com POA é o consumo dos radicais hidroxila em reações paralelas que não levam à degradação do composto alvo. Por exemplo, com íons carbonato, que transferem um elétron para o radical hidroxila, tornando-se ânions bicarbonato, que são inativos na reação com os poluentes (FREIRE *et al.*, 2000; BAIRD, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2002; ESPLUGAS *et al.*, 2002). Outras restrições ao uso dos POA ocorrem quando a concentração dos poluentes é elevada, especialmente com constante cinética baixa, e em alguns casos onde há a formação de produtos intermediários mais tóxicos que os materiais iniciais (FREIRE *et al.*, 2000).

3.6.1 Processos eletroquímicos

O processo eletrolítico foi desenvolvido no século XIX, sendo que os primeiros relatos referem-se a patentes requeridas por Eugene Hermite na Inglaterra e na França no ano de 1887. Algumas regiões desses países utilizaram o tratamento eletrolítico em esgoto doméstico. Também, os pesquisadores ingleses Leeds e Webster utilizaram-se desta tecnologia para tratamento de esgoto doméstico misturado a água do mar. Entretanto, nas décadas seguintes, o processo foi abandonado devido a dificuldades relacionadas com materiais para fabricação de eletrodos, o elevado custo em relação aos métodos convencionais e algumas dúvidas sobre a eficiência do método (WIENDL, 1998).

No Brasil, o processo foi retomado por Wiendl em 1985 mediante a implantação, em caráter pioneiro, de uma estação de tratamento de esgoto no município de Iracemápolis, SP.

Pôde-se verificar após o tratamento, acentuadas reduções na DQO, na DBO e na contagem de coliformes fecais, acompanhadas de aumento de sólidos sedimentáveis.

Na aplicação do tratamento eletrolítico em efluentes aquosos, o modo de degradação oxidativa pode ser dividido em eletrólise direta e eletrólise indireta.

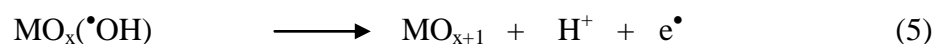
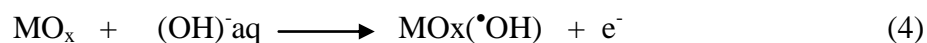
Para eletrodos ADE[®], na eletrólise direta, os poluentes são degradados por reações de transferência de cargas na superfície do eletrodo, sem o envolvimento de outras substâncias. Normalmente esta modalidade de eletrólise tem cinética lenta, tornando-se mais difícil do ponto de vista prático.

Em geral, a modificação de uma substância orgânica está vinculada à formação prévia de um agente oxidante (como por exemplo, reagente de Fenton, íons metálicos oxidados, peróxido de hidrogênio, hipoclorito, cloro, dióxido de cloro, ozônio ou oxigênio) e as reações de degradação ocorrem no seio da solução. Na eletrólise indireta, a eletroxidação de compostos orgânicos pode ocorrer através de vários mecanismos, todos eles ligados à formação do radical $\bullet\text{OH}$ a partir da descarga da água.

Inicialmente, os radicais $\bullet\text{OH}$ são adsorvidos na superfície do ânodo, conforme a equação 3 e 4 (SIMOND *et al.*, 1997). No caso dos ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®] ou DSA[®]), tais como de RuO_2 , TiO_2 , IrO_2 ou composições destes, o óxido metálico imobilizado na superfície (do tipo MO_x) incorpora um radical hidroxila, e através da possível transferência do oxigênio do radical adsorvido para o retículo cristalino do óxido, é formado um óxido superior do tipo MO_{x+1} , de acordo com a equação 5.



Meio alcalino

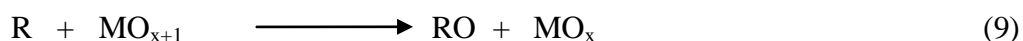
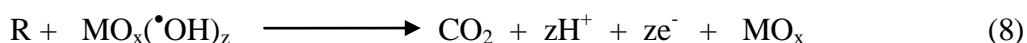


Pode-se dizer que o “oxigênio ativo” na superfície do eletrodo encontra-se adsorvido tanto quimicamente (no retículo cristalino - MO_{x+1}), como fisicamente através dos radicais hidroxila ($\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$).

Na ausência de compostos orgânicos oxidáveis no meio, o “oxigênio ativo” produz O_2 de acordo com as equações 6 e 7. A liberação deste oxigênio adicional oxida a espécie orgânica, ocorrendo a regeneração da superfície do eletrodo (COMNINELLIS e DE BATTISTI, 1996). Neste caso a evolução simultânea de oxigênio é um processo competitivo.



Na presença de compostos orgânicos (R), acredita-se que ocorram reações de combustão completa pela ação do “oxigênio ativo” adsorvido fisicamente (equação 8). A formação de produtos de oxidação seletiva é devido à ação do “oxigênio ativo” adsorvido quimicamente (equação 9).



O eletrodo com substrato de titânio recoberto com óxido de titânio e óxido de rutênio apresenta as características de estabilidade física e química necessárias às reações com altos potenciais anódicos, como é o caso dos processos acima descritos.

Vlyssides *et al.* (2000) estudaram os efluentes de tinturaria provenientes das etapas de tingimento e de acabamento e águas residuais apenas a partir da fase de tingimento, contendo um corante têxtil celulósico azo reativo que foram tratados separadamente por um método eletroquímico utilizando Ti/Pt como ânodo e aço inoxidável 304 como cátodo. Nesta técnica, o cloreto de sódio foi usado como um eletrólito e a mistura foi tratada através de uma célula eletrolítica. Devido ao forte potencial de oxidação das substâncias químicas produzidas (cloro, oxigênio, os radicais hidroxila e outros oxidantes), DQO, DBO das águas residuárias foram substancialmente reduzidos, tendo ultrapassado 80% em quase todos os casos, usando esta técnica eletroquímica. A redução de cor para a etapa de tingimento foi de quase 100%, sendo que a diferença de comportamento dos dois efluentes no tratamento pode ser explicado pelas diferentes concentrações de ambos os contaminantes e a quantidade de cloreto de sódio que foi

utilizado como eletrólito. Os resultados indicaram que o método eletroquímico utilizado é viável para o tratamento de efluentes têxteis de tingimento.

Esteves (2004) estudou a utilização de um processo eletroquímico com eletrodos de Ti/RuO₂ no tratamento de um efluente têxtil simulado, cuja composição traduzisse a situação real de tingimento com um corante de base antraquinóica. Os resultados obtidos permitiram concluir que o método aplicado conduziu a uma redução significativa dos valores de Carga Química Orgânica (CQO: eliminação de matérias oxidáveis) sendo esta superior a 75% em todos os casos de tratamento, assim como a uma completa descoloração do efluente (praticamente 100% de remoção em todos os casos em até 65 minutos de tratamento).

Rajkumar *et al.* (2007) estudaram a degradação eletroquímica do corante têxtil Azul Reativo 19. Um reator de escala laboratorial de bancada foi usado para investigar o efeito de diferentes parâmetros operacionais usando os ânodos dimensionalmente estáveis na presença de cloreto. O estudo verificou os efeitos de diferentes parâmetros e concluiu que a operação em pH ácido, na temperatura de 25°C e maior concentração de cloreto, aumentando a densidade da corrente e diminuindo a concentração inicial de corante favoreceu uma descoloração eficiente.

Korbahti e Tanyolac (2008) estudaram a oxidação eletroquímica de um efluente têxtil simulado utilizando eletrodos de ferro, na presença do eletrólito NaCl em um reator eletroquímico e verificaram que as maiores remoções de cor, DQO e turbidez foram de 93,9%, 99,5% e 82,9%, em potencial aplicado de 8V, 37,5 g L⁻¹ de concentração de eletrólitos e 30°C de temperatura, sendo que as melhores condições foram obtidas em 30°C de temperatura, 8V de potencial aplicado (35,5 mA/cm² densidade de corrente) e 25 g L⁻¹ de concentração de eletrólitos num período 183 minutos de tempo de reação. Os pesquisadores concluíram que de acordo com estes resultados, o método eletroquímico pode ser uma alternativa aos métodos físico-químicos.

3.6.2 Fotólise

A fotólise ocorre quando um composto absorve luz, tornando-se instável, originando subsequente decomposição (LAM *et al.*, 2005). Durante a fotólise, a radiação absorvida é usada para produzir estados eletronicamente excitados das espécies fotossensíveis, iniciando o processo de desativação ou da formação de produtos (OPPENLÄNDER, 2003).

O fluxo de fótons necessários para iniciar este processo pode ser fornecido pela luz solar ou por lâmpadas artificiais. Existe uma ampla variedade de fontes artificiais de radiação: lâmpadas negras, germicidas, lâmpadas simuladoras solares e outras. As mais comumente utilizadas são as lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão, e lâmpadas de xenônio para gerar radiação UV (BAYARRI *et al.*, 2007)

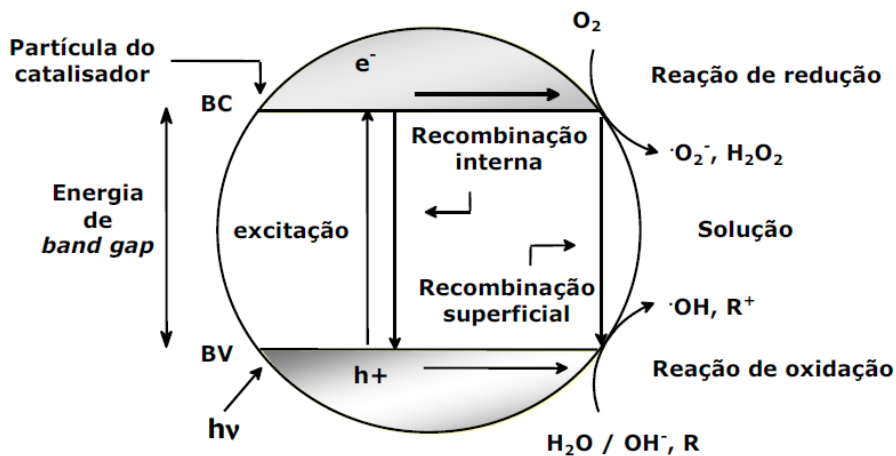
O uso de radiação UV, já é bem estabelecido na desinfecção de águas para consumo e uma tecnologia crescente na purificação de efluentes, sendo eficiente na inativação de micro-organismos patogênicos como vírus e bactérias, além de cistos de protozoários como a *Giardia* e *Cryptosporidium* que não seriam eliminados por cloração (HIJNEN *et al.*, 2006).

3.6.3 Processos fotocatalíticos

A eficiência da fotólise é geralmente maior quando se combina irradiação com compostos oxidantes que podem sofrer dissociação fotolítica e originar radicais hidroxila. A este processo dá-se o nome de fotocatalise homogênea. O radical hidroxila, uma espécie química com capacidade para promover a oxidação não seletiva de uma ampla gama de substâncias, tem se mostrado eficiente na degradação de compostos persistentes, que demonstraram fotodegradação lenta através de fotólise.

A fotocatalise heterogênea é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A região entre as duas bandas é denominada *band-gap*. Com a promoção do elétron para a banda de condução e com a lacuna gerada na banda de valência, há a criação de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas para tratar espécies contaminantes presentes em efluentes. O processo fotocatalítico inicia-se com a absorção de fótons por uma espécie semicondutora, gerando os pares elétron/lacuna (e^-/h^+), conforme a Figura 6. Para que haja uma transição eletrônica (excitação), a energia do fóton deve ser igual ou maior a energia do band-gap do semicondutor. No caso do TiO_2 , $\epsilon_{BG} \approx 3,2$ eV (BEKBÖLET *et al.*, 1996).

Figura 6. Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico numa partícula de fotocatalisador



Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Sendo:

BV: Banda de valência; BC: banda de condução.

h^+ / e^- : par elétron-lacuna; $h\nu$: radiação externa.

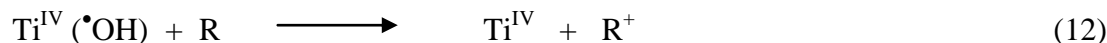
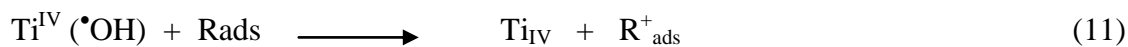
O processo de oxidação fotocatalítica de um composto pode ocorrer de modo direto ou indireto. Por via direta, ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semiconductor reage diretamente com o composto orgânico, conforme equação 10:



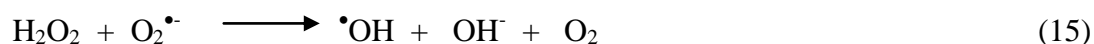
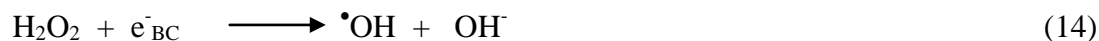
Sendo Rads um substrato e R^+ a sua forma oxidada.

Neste caso, o potencial gerado pela lacuna (que varia de +2,0 a +3,5 V vs ECS, dependendo do semiconductor e do valor do pH) mostra-se suficientemente capaz de promover tal reação (HOFFMANN *et al.*, 1995; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

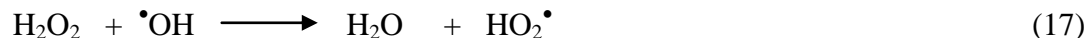
Quando por via indireta, o processo de oxidação inicia-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semiconductor, produzindo o radical hidroxila ($E^0 = 2,7$ V em solução ácida e $E^0 = 1,8$ V em solução neutra) o qual irá oxidar a matéria orgânica como pode ser observado nas equações 11, 12 e 13 (LINSEBIGLER *et al.*, 1995):



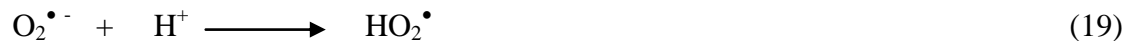
Embora o mecanismo de oxidação indireto seja o mais aceito, ainda não há um consenso em relação à origem dos radicais $\bullet\text{OH}$. Esses radicais podem ser produzidos a partir da reação de lacunas fotogeradas com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos na superfície do óxido, ou alternativamente, via elétrons e oxigênio, onde moléculas de oxigênio dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) que podem gerar H_2O_2 , que por sua vez podem dissociar-se em radicais $\bullet\text{OH}$ (ZIOLLI e JARDIM, 1998). O peróxido de hidrogênio pode reduzir-se diretamente pelos elétrons ou indiretamente pelo ($\text{O}_2^{\bullet-}$), de acordo com as equações 14 e 15:



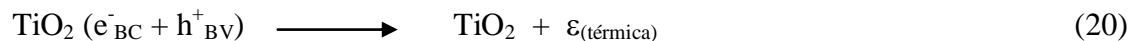
Entretanto, em altas concentrações e em condições específicas de pH, o peróxido de hidrogênio pode apresentar efeito inibidor no meio, pois pode reagir com a lacuna fotogerada (equação 16), competindo assim com a oxidação da água para a formação do radical hidroxila, com o próprio radical hidroxila (equação 17) gerando o radical HO_2^{\bullet} (que é menos reativo) ou competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador (BOCKELMANN *et al.*, 1995; BECKBÖLET *et al.*, 1996).



Estudos recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá apenas via $\bullet\text{OH}$, mas também através de outras espécies radicalares derivadas do oxigênio, formadas pela captura de elétrons fotogerados, de acordo com as equações 18 e 19:



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor segundo a equação 20:



A aplicação da fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de setenta, quando pesquisadores, visando produzir combustíveis a partir de materiais baratos, transformando energia solar em química, começaram a desenvolver pesquisas em células fotoeletroquímicas (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Mas esta tecnologia teve seu reconhecimento em relação à sua aplicabilidade para remediação ambiental apenas em 1983, através do trabalho de Pruden e Ollis (1983), quando foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e de tricloroetileno mediante irradiação em suspensão de TiO_2 .

Entre os fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos destaca-se o dióxido de titânio (SAQUIB *et al.*, 2008; NIKAZAR *et al.*, 2008), devido a várias características favoráveis, como: possibilidade de ativação por luz solar (foto estabilização), insolubilidade em água, estabilidade química numa extensa faixa de pH, baixo custo e ausência de toxicidade (RAJKUMAR *et al.*, 2007; ZHIYONG *et al.*, 2008).

As degradações que utilizam suspensões aquosas de TiO_2 são experimentalmente muito trabalhosas pois levam à necessidade de sucessivas filtrações para separação dos produtos de reação e o óxido. A fixação do TiO_2 num suporte estacionário torna a técnica mais prática, eliminando a etapa de filtração. Desta forma, podem ser confeccionados dispositivos do tipo reator tubular de vidro (MATTHEWS, 1988) ou de membranas cerâmicas (SABATE *et al.*, 1991) adequados para criar um sistema fechado de tratamento de águas.

As vantagens da fotocatalise são ser descritas como segue:

- Os métodos fotocatalíticos geram intermediários e produtos menos agressivos.

- As reações fotocatalíticas podem contribuir para a segurança dos processos industriais, porque eles podem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
- A utilização da luz pode ser considerada como um reagente muito específico e ecologicamente limpo.

3.6.4 Processos fotoeletrocatalíticos

A fotoeletrocatalise é um processo fotocatalítico que tem a eficiência aumentada devido à combinação com a aplicação de um potencial positivo fixo sob iluminação UV, uma vez que retarda a recombinação de cargas no semicondutor aumentando assim, o tempo de vida do par e^-/h^+ .

Assim, a fotoeletrocatalise do orgânico pode ocorrer na superfície do eletrodo TiO_2 (ânodo), iluminado e mantido sob potencial positivo constante. Neste caso, a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 doa elétrons as lacunas vazias sobre o fotocatalisador, gerando radicais hidroxila que, assim, oxidam substâncias orgânicas. Neste sistema o oxigênio dissolvido pode ser aceptor de elétrons e estes são transportados através de drenagem, da banda de condução até o contra eletrodo (cátodo) (HE *et al.*, 2006a; HE *et al.*, 2006b).

Catanho *et al.* (2006) estudaram a oxidação do corante reativo vermelho 198 em eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Três técnicas diferentes foram utilizadas: fotocatalítica (interação da radiação UV e a superfície do eletrodo), eletroquímica (aplicação de uma corrente constante) e fotoeletroquímica (aplicação simultânea de uma corrente constante e radiação UV). O efeito da temperatura (20 – 45°C) e densidade de corrente (5 - 89 mA cm⁻²) foram investigados. Nenhum efeito significativo da temperatura foi observado para as três técnicas utilizadas. Observou-se que em densidade de corrente baixa (5 - 30 mAcm⁻²), no processo fotoeletroquímico, a redução de cor e remoção de COT é simplesmente a soma dos resultados dos processos fotocatalítico e eletroquímico. No entanto, à medida que aumenta a densidade da corrente, a taxa de remoção do processo fotoeletroquímico é muito maior (100% de remoção de cor em 120 minutos). Este fenômeno é interpretado como sendo devido ao aumento da produção de O_2 , que passa a interagir com a radiação UV e causar a oxidação do corante.

Selvam *et al.* (2007), estudaram a descoloração e degradação do corante azo reativo clorotriazina laranja 4 (LR 4) combinando o processo fotocatalítico homogêneo e heterogêneo

usando sulfato ferroso / ferrioxalato com H_2O_2 e nanopartículas de TiO_2 -P25. O corante LR 4 foi efetivamente descorado e degradado pelos processos foto-Fenton ferroso e ferrioxalato combinado com TiO_2 -P25. A maior eficiência dos processos combinados em relação a processos individuais ocorreu devido à degradação que ocorre tanto em solução como na superfície de TiO_2 -P25. A eficiência de degradação foi máxima a 0,1 mmol de Fe^{2+} , 10 mmol de H_2O_2 e 100 mg de TiO_2 -P25 para foto-Fenton ferroso e 0,15 mmol de Fe^{3+} , 15 mmol de H_2O_2 e 200 mg de TiO_2 -P25 para processo de foto-Fenton ferrioxalato. Ambos os processos foram eficazes a pH 3 e o aumento da intensidade da luz UV aumentou a taxa de descoloração e degradação linearmente. A taxa de remoção diminuiu com o aumento da concentração inicial do corante. Verificou-se que ambos os processos ferrosos e ferrioxalato combinados são métodos viáveis e eficazes para o tratamento de águas residuais de corante dentro de um curto espaço de tempo.

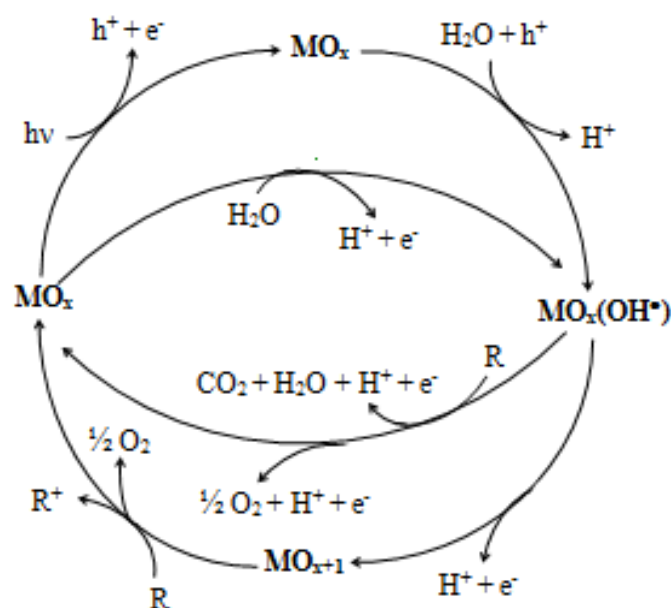
Outros estudos citados por Santana *et al.* (2003), utilizam o TiO_2 como fotocatalisador para a degradação de azo corantes têxteis nos quais é verificado o efeito de parâmetros operacionais. Neste contexto, Clausen e Takashima (2007) estudaram os efeitos de pH e da concentração de TiO_2 na fotodegradação do azo corante vermelho direto 23 (VD 23) na interface dióxido de titânio/água. Sendo o equilíbrio de adsorção/dessorção de VD23 na superfície de TiO_2 foi atingido em 45 min de agitação no escuro. A descoloração de 98% e posterior degradação ocorreram em 6 horas de irradiação, seguindo comportamento cinético de primeira ordem.

A degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoânodos de Ti/ TiO_2 foram realizadas por Zanoni *et al.* (2009), neste sentido, após 300 min de tratamento obteve-se 60% de redução da DQO e 64% de remoção do carbono orgânico total.

Bertazzoli e Pelegrini (2002) utilizaram um reator fotoeletroquímico, em um sistema em escala piloto, para tratar efluentes fortemente coloridos de difícil biodegradação: efluente da indústria de papel e celulose, obtido na etapa de extração alcalina; efluente simulado de indústria têxtil, preparado com o corante reativo Azul QR e chorume de aterro sanitário. No reator, composto por eletrodos ADE comercial (70 TiO_2 /30 RuO_2) e lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W, foi possível obter, aplicando-se 26,5 mA cm^{-2} , redução da coloração em 70, 90 e 65% em até 3 horas para o efluente papeleiro, têxtil e chorume, respectivamente. Concomitantemente, foram observadas remoções do COT de 35, 25 e 20% e na DQO, foram

obtidas remoções superiores a 20%. Os autores propuseram um mecanismo de degradação fotoeletroquímica, ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Mecanismo de formação dos radicais hidroxila e suas rotas de oxidação de compostos orgânicos



Fonte: Moraes (2004).

No mecanismo, o processo inicia-se com a eletrólise, ocorrendo a descarga das moléculas de água na superfície do anodo de óxido metálico, MO_x , e forma radicais hidroxila fisicamente adsorvidos, conforme reação da Figura 7. Paralelamente, a incidência da radiação com energia $h\nu$ sobre o revestimento do óxido, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, propiciando a separação de cargas. Neste caso, h^+ representa uma lacuna que possibilita a descarga anódica da água. No processo fotoeletroquímico, a formação de radicais OH ocorre de forma aditiva, o que explica as altas velocidades de degradação de matéria orgânica. Os radicais hidroxila formados podem transformar-se em óxidos superiores, os quais promovem a oxidação seletiva ou o poluente pode ir diretamente à CO_2 e H_2O (combustão eletroquímica).

3.7 Considerações sobre os fotorreatores

A eficiência de degradação de compostos não depende apenas das variáveis concentração de reagentes e produtos, pH e temperatura, mas também das características do reator. Os principais fatores intervenientes no desempenho de fotorreatores são o aproveitamento energético da radiação e, no caso do processo de fotocatalise heterogênea, a disposição do catalisador (FRANK, 2008).

As fontes artificiais de radiação mais comuns para reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão, todas contendo emissão de radiação UV. Estas lâmpadas são dispostas usualmente de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível. Para isso muitos reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou são construídos de forma cilíndrica e com paredes internas de material refletor. Quando a luz irradia um sistema, ela pode ser absorvida, transmitida e/ou refletida de forma especular ou difusa. A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida por uma molécula é utilizada efetivamente para produzir a ativação química da molécula. Isto implica que deve haver uma sobreposição entre a gama de comprimentos de onda de excitação que é absorvida pela matéria em seu estado inicial. Em consequência, para tal fim, o espectro de absorção e a distribuição da energia espectral da fonte luminosa devem ser conhecidos (RODRIGUEZ *et al.*, 2002).

Nos processos com TiO_2 imobilizado, o catalisador pode ser depositado em materiais como vidro, cerâmicas, polímeros, inclusive alguns metais. As vantagens de se trabalhar com o catalisador na forma imobilizada, em vez de suspensão, são claras: evita-se a separação posterior ao tratamento, permite sua recuperação, além disso, torna possível a operação em sistema contínuo sem a necessidade de separação do catalisador no efluente tratado.

Em um reator para processos fotocatalíticos, como TiO_2/UV e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, é necessária grande área superficial do catalisador por unidade de volume do reator e, também, uma exposição eficiente do catalisador à radiação, ou seja, boa distribuição da radiação dentro do reator. Assim, a fotocatalise heterogênea com o catalisador na forma imobilizada apresenta diminuição da superfície ativada, em um determinado volume de reator, em comparação com o mesmo volume onde o catalisador está em suspensão (GÁLVEZ *et al.*, 2001). Em contrapartida, há o

inconveniente da necessidade de separação do fotocatalisador, podendo tornar o processo dificultoso e inviável.

3.8 Tipos de lâmpadas para fotorreatores

3.8.1 Lâmpadas UV tradicionais

As lâmpadas UV tradicionais podem ser classificadas em duas categorias: incandescentes e por descarga de gases. A emissão UV depende da temperatura do filamento, normalmente por volta de 3000K. Assim, as lâmpadas de filamento são fontes ineficientes de radiação UV, uma vez que a emissão é constituída por apenas 0,2% da produção total de luz (PHILLIPS, 1983). O espaço interno da lâmpada fluorescente e germicida é preenchido com um gás. Na fase inicial, uma alta voltagem é necessária para gerar uma forte corrente elétrica e elétrons livres no gás. O gás de preenchimento deve ter uma energia de ionização relativamente baixa, pressão de vapor suficiente, deve ser inerte e seu menor estado de excitação deve ser a um nível tal que a radiação de ressonância aparece em comprimentos de onda ultravioleta. Atualmente, apenas o mercúrio preenche todos esses requisitos (PHILLIPS, 1983). No entanto, o mercúrio, que é especificado como um dos Poluentes Perigosos do Ar pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA pode danificar o cérebro e os rins (CHEN *et al.*, 2005).

Para uma dada quantidade de gás confinado em uma lâmpada UV convencional, a relação entre o número de fótons e a energia de alimentação não é elevado, devido à alta energia quântica e/ou largo espectro, e é muito difícil melhorar o seu rendimento óptico, denominado Wall Plug Efficiency (WPE). WPE é definida como a potência óptica pela potência de entrada. Entre as lâmpadas UV, a lâmpada germicida (UVC) tem a maior WPE, de 23% (HUANG *et al.*, 2003). No entanto, cada fóton UVC ($\lambda = 254\text{nm}$) tem um nível de energia aproximadamente 50% maior que o de um fóton UVA ($\lambda = 387\text{ nm}$, equivalente a um band-gap de 3,2 eV) necessário para a excitação do TiO_2 (WAYNE, 1988). A energia extra é perdida como calor. Portanto, o rendimento (energia fotônica/energia de entrada) para o TiO_2 é de apenas 15%. Idealmente, o espectro da fonte de luz deve ser estreito e próximo do band-gap do fotocatalisador, a fim de obter ótima eficiência. Quanto à luz negra (UVA), a sua WPE é apenas 7% na melhor das hipóteses (HUANG *et al.*, 2003). Outra desvantagem das lâmpadas UV convencionais baseadas

em gás é que possui um tempo de vida relativamente curto, de milhares de horas, em comparação com as 100.000 horas para os Diodos Emissores de Luz (LED - *Light Emitting Diode*) (CHEN *et al.*, 2005).

3.8.2 Diodo Emissor de Luz Ultravioleta (LED UV)

Com o recente desenvolvimento, há um grande potencial para o diodo emissor de luz UV para se tornar uma fonte viável de luz para fotocatalise. Um LED é um diodo de UV, que emite luz UV através da combinação de lacunas e elétrons na interface de dois materiais semicondutores (GAGE, 1981). Sua parte central, o chip LED UV é empacotado para diminuir a perda do transporte da luz. Esta lâmpada não contém vapor de mercúrio como as lâmpadas fluorescentes. Apesar do nitreto de gálio (GaN) estar contido em um diodo emissor de luz UV, a toxicidade do gálio não é maior do que a do cobre e do zinco (YANG e CHEN, 2002). Além disso, o GaN é utilizado é empacotado com resina em um LED UV. Os detalhes da toxicidade de nitreto ainda são desconhecidos (SAX, 1992). O LED UV deve ser considerado como uma alternativa mais segura para as lâmpadas UV mercúrio (CHEN *et al.*, 2005).

Os LED UV são de longa duração, robustos, de pequeno porte e de alta eficiência. Seus espectros são estreitos e seu pico de comprimento de onda pode estar localizado em posições desejáveis pelo projeto. Atualmente, um LED UV comercial pode ter uma saída típica de 12 mW com uma corrente de 20 mA, voltagem de 3,7 V, pico de comprimento de onda de 395 nm, espectro de radiação de 26 nm, e um WPE de 16,2% (LEDTRONICS INC., 2010). O LED UV de alta potência e maior WPE também estão se tornando disponíveis, graças a muitas companhias que tentam acelerar a introdução de luz de estado sólido (SSL) para iluminação geral (OIDA, 2001).

3.9 Processo Fotocatalítico por LED e LED UV

Os processos fotocatalíticos precisam ser melhorados para que possam se tornar competitivos com outras tecnologias para aplicações industriais. Recentemente, o desenvolvimento do LED tem se mostrado uma alternativa promissora em pesquisas com fotocatalise.

Os LED estão gradativamente substituindo as lâmpadas incandescentes em muitas aplicações (TANIYASU *et al.*, 2006). Na área ambiental, especificamente para o tratamento de águas residuárias, é possível encontrar poucos trabalhos publicados. Mas estudos preliminares utilizando LED para degradar compostos orgânicos têm demonstrado que seu uso é promissor em relação à lâmpadas UV convencionais.

Wang e Ku (2006) estudaram a aplicação do diodo emissor de luz ultravioleta como a fonte de luz UV para a decomposição fotocatalítica de Reactive Red 22 (RR 22). O comportamento temporal da decomposição fotocatalítica de RR 22 em solução aquosa pela UV-LED/TiO₂ com uma película retangular num reator fixo planar operado num modo de recirculação foi estudado sob várias condições, incluindo concentração inicial de corante, iluminação periódica, intensidade da luz, e arranjos do revestimento de TiO₂. A decomposição de RR 22 mostrou ser tecnicamente viável com um revestimento de TiO₂ de peso elevado (1.135g) e pH 2). Os resultados experimentais indicaram que a eficiência fotônica com iluminação periódica foi muito maior do que aqueles com iluminação contínua. As eficiências fotônicas com o arranjo quartzo-líquido-catalisador (QLC) foram maiores do que aqueles com o arranjo quartzo-catalisador-líquido (CQB) para experimentos realizados em menor intensidade de luz aplicada. No entanto, as eficiências fotônicas para estes dois arranjos foram quase idênticos para os experimentos realizados com maiores intensidades luminosas.

Tayade *et al.* (2009) estudaram a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno na presença de irradiação de luz LED UV, utilizando um reator fotocatalítico simples constituído de um béquero de 125ml e verificaram que a degradação da solução aquosa do corante através do processo fotocatalítico com TiO₂ foi tecnicamente viável. Os resultados demonstraram que a utilização de apenas 5 peças de LED UV promoveram 100% de descoloração da solução a $3,12 \cdot 10^{-5}$ M do corante em 6 h de tratamento. A concentração de catalisador ideal foi de 1,2 g L⁻¹ e, com um aumento na concentração de corante, a degradação e descoloração foi reduzida, e o pH ideal foi de 8,84. Estes resultados demonstraram que o LED UV pode ser uma fonte de luz alternativa para a degradação de corantes e pode ser utilizado em diferentes geometrias de reatores fotocatalíticos, não necessitando, assim, de qualquer mecanismo de refrigeração.

Rasoulifard *et al.* (2011) utilizaram um inovador reator descontínuo da radiação UV com LED e peroxidissulfato na degradação do Vermelho Básico 46 (VB 46) como um modelo de

poluente orgânico em água. Eles verificaram que quase nenhuma degradação do corante foi obtida com LED UV sozinho, enquanto que 43% de degradação foi obtida na presença de peroxidissulfato. Mais de 90% da cor do corante foi removida utilizando LED UV e peroxidissulfato simultaneamente em 30 min. Efeitos de parâmetros diferentes, tais como irradiação LED UV, concentração de peroxidissulfato, concentração de corante, pH, e corrente na remoção de VB 46, foram investigados. Degradação satisfatória do VB 46 foi observada para a faixa de pH testada de 2-9,8, com pico em pH 6,43. Os resultados mostraram que o uso de LED reduz significativamente o consumo de energia elétrica. No aumento da corrente de 360 a 2000 mA, a taxa de descoloração aumentou. Então, 720 mA de intensidade de corrente foi preferido para evitar maior consumo de energia. Um sistema de refrigeração novo e eficaz foi instalado para aumentar a vida útil dos LED e tornar o sistema economicamente mais viável para tratamento de água e de águas residuais.

Natarajan *et al.* (2011b) estudaram o desenvolvimento e viabilidade do LED UV e fonte de TiO_2 com conjunto de nanotubos em reator fotocatalítico para degradação do corante vermelho Congo (VC). Os nanotubos de TiO_2 altamente ordenados foram sintetizados pelo método de anodização. A porcentagem de biodegradação foi determinada utilizando um espectrofotômetro de UV-visível, enquanto que a mineralização do corante VC foi confirmada pela demanda química de oxigênio (DQO) e análise de cinética. O efeito de parâmetros operacionais, tais como a concentração inicial de corante e do pH na degradação do corante VC foram estudados para determinar as condições ótimas. Os resultados demonstraram que o corante VC foi completamente degradado em 5 h utilizando o reator fotocatalítico. O estudo concluiu que a matriz de nanotubos altamente aderida pode ser eficazmente utilizada para a degradação fotocatalítica do corante VC na presença de irradiação LED UV de luz.

Kai *et al.* (2013) desenvolveram um dispositivo com LED UV/ TiO_2 para a degradação fotocatalítica do azul de metileno. A degradação fotocatalítica do corante em solução aquosa foi estudada sob várias condições, incluindo a concentração inicial de corante, a massa de catalisador, a energia da luz, e do valor de pH. Observou-se que mais de 99% da energia da luz LED UV foi utilizada pelo TiO_2 , o que mostra baixo consumo de energia. A decomposição do azul de metileno em solução aquosa por processo fotocatalítico com TiO_2 e LED UV mostrou

ser tecnicamente viável. Além disso, os resultados mostraram uma técnica promissora para o tratamento de águas residuais orgânica pelo método LED UV/TiO₂.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções utilizadas nos experimentos

As soluções foram preparadas utilizando-se o corante Remazol Azul Brilhante (RAB - C.I Reactive Blue 19) comercial (DYSTAR INC.) e água destilada, em duas concentrações diferentes.

As características do corante encontram-se descritas na Tabela 3 (página14). Os experimentos foram realizados sem correção do pH (pH inicial = 6).

4.2 Sistema Experimental

Para a realização dos experimentos de determinação da atividade fotocatalítica, foram construídos dois reatores fotocatalíticos, sendo um de bancada e o outro, tubular em fluxo, ambos contendo LED UV.

4.2.1 Sistema de Bancada

Confeccionou-se um reator fotocatalítico em escala laboratorial utilizando um béquer com capacidade para 200 mL destinado à solução teste, a qual foi mantida em constante agitação a 200 rpm, operando em modo batelada. A solução teste continha o corante Azul Remazol em duas concentrações, 50 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, e o fotocatalisador TiO₂ (P25 Degussa) a 100 mg L⁻¹, irradiado por um módulo quadrado contendo 18 LED UV. Cada LED utilizado é do tipo ultravioleta com 100 mcd, $\lambda = 385$ nm (Figura 9) e 0,12 W. Na Figura 8 é apresentada a representação esquemática do reator utilizado no processo.

Figura 8. Representação esquemática do reator de bancada. 1. Módulo contendo LED UV; 2. Béquer; 3. Agitador magnético

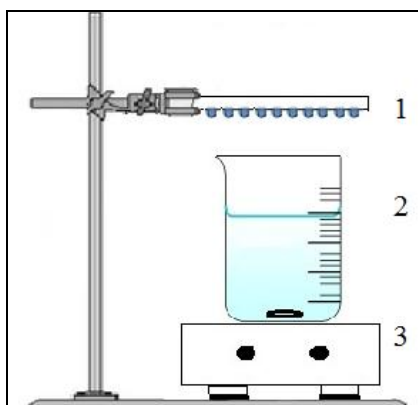
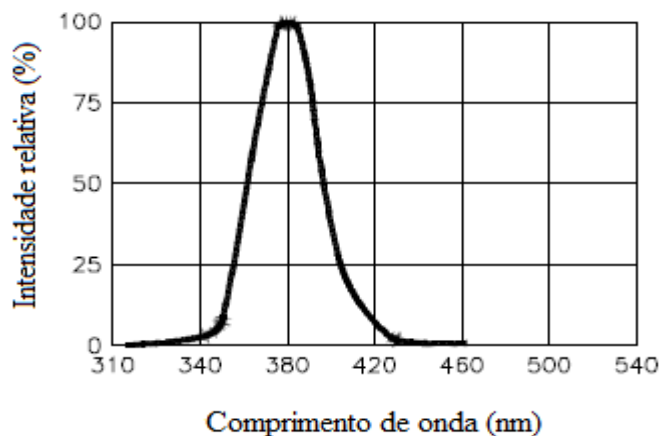


Figura 9. Espectro de emissão do LED UV. Fonte: VCC.



4.2.2 Reator fotoeletroquímico em fluxo

O reservatório possui 4 litros e está ligado ao reator fotoeletrocatalítico por meio de tubulação de PVC (Figura 10). O reator é composto por eletrodos em formato cilíndrico e foram alocados concentricamente com uma distância de 3 mm entre si. O cátodo utilizado é um tubo cilíndrico de aço-inoxidável perfurado e, em seu interior há um tubo de quartzo, dentro do qual são acondicionados os LED UV. Externamente ao tubo de aço inox foi alocado o ânodo de titânio metálico revestido com óxidos na proporção de 70% TiO_2 /30% RuO_2 (ADE – Ânodo Dimensionalmente Estável – Denora do Brasil), com área de $348,7 \text{ cm}^2$ (Figura 11). O sistema

também contém medidor de vazão (rotâmetro), reservatório, válvulas, registro, bomba hidráulica e tubulação, os quais são alocados em um suporte metálico (Figura 10).

Figura 10. (a) Foto do sistema fotoeletroquímico tubular utilizado e (b) representação esquemática do sistema. 1. Bomba hidráulica; 2. Reator fotoeletroquímico de LED UV; 3. Rotâmetro; 4. Reservatório

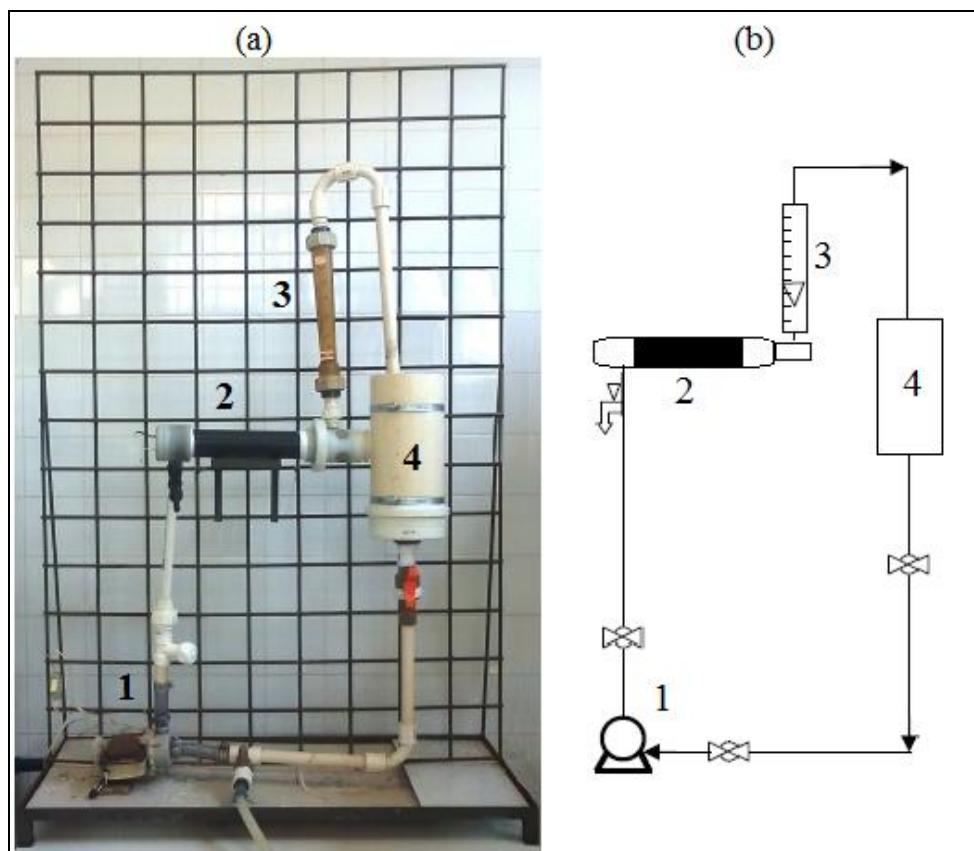
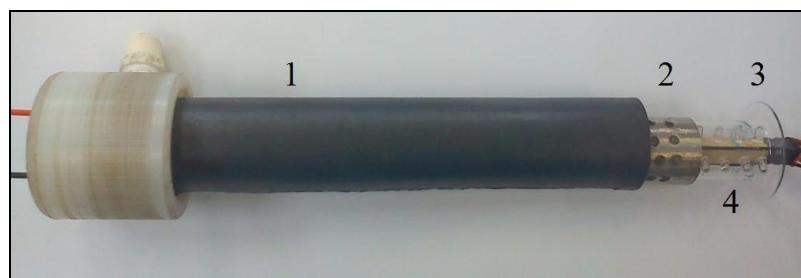


Figura 11. Foto do reator fotoeletroquímico de LED UV. 1. Eletrodo ADE; 2. Eletrodo de aço-inoxidável; 3. Tubo de quartzo; 4. Barra de LED UV



4.2.3 Funcionamento do reator fotoeletroquímico em fluxo

Inicialmente colocou-se a solução a ser tratada, em temperatura ambiente, no reservatório, donde foi impulsionado para todo o sistema pela bomba hidráulica. O reator foi operado em dois modos diferentes, a saber:

- **Eletrólise:** sem iluminação, apenas impondo uma densidade de corrente.
- **Fotoeletrocatalise:** lâmpada iluminando a superfície do eletrodo e aplicação simultânea de uma densidade de corrente.

4.3 Procedimento analítico

Para as determinações dos parâmetros propostos (itens 4.3.1 a 4.3.5) foram utilizados reagentes em grau analítico e seguindo-se as metodologias recomendadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e/ou aquelas da HACH Company já validadas e aprovadas. Os seguintes procedimentos analíticos foram utilizados:

4.3.1 Absorbância

A absorbância foi determinada por meio de medições no espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. Foram realizadas varreduras de 190 a 800 nm para fazer as leituras comparativas de absorbância.

4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise da DQO foi realizada utilizando-se o sistema de digestão em refluxo fechado em equipamento da Hach (DRB 200). Este método mede a quantidade de matéria orgânica na solução. O oxigênio equivalente da matéria orgânica é oxidado por Cr (VI) em meio ácido, que por sua vez reduz-se para Cr (III). O oxidante usado é o dicromato de potássio na presença de um catalisador de sulfato de prata. Após o teste, a leitura é realizada no espectrofotômetro HACH DR 3900 em 620 nm.

O resultado é expresso em concentração em massa de oxigênio consumido na oxidação da matéria orgânica. Para o teste, inicialmente, em um tubo contendo 40 mg de HgSO_4 (Synth), foi colocado 2,5 mL de solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (Chemco e Synth, respectivamente). Em seguida,

colocou-se 0,3 mL de água destilada, 0,5 ml de solução de Dicromato de Potássio (Ecibra), 1,0 mL de água destilada e 1,0 mL da amostra.

4.3.3 Medida de pH

O pH foi medido pela técnica potenciométrica por meio de um medidor de pH de bancada Hanna modelo HI-221.

4.3.4 Medida de temperatura

A aferição da temperatura foi realizada por meio de um termômetro de mercúrio Incoterm, com divisão mínima de 1°C.

4.3.5 Carbono Orgânico Total (COT)

Nesta análise mede-se o carbono organicamente ligado. O teste consiste em injetar uma quantidade conhecida de amostra no equipamento que utiliza um sistema de Oxidação Supercrítica da Água. Neste sistema, ao se elevar a temperatura e pressão dentro do reator, a água é conduzida ao estado supercrítico o que permite uma oxidação ultra eficiente e rápida do carbono orgânico a CO₂, cuja quantidade é medida através de um analisador infravermelho. A análise foi realizada em equipamento General Eletric, Sievers InnovOx TOC Analyser.

4.4 Procedimento experimental e metodologia de tratamento dos dados

No reator de bancada foram tratadas soluções contendo concentrações variadas do corante Remazol Azul Brilhante R e 100 mg L⁻¹ do fotocatalisador TiO₂ (P25 da DEGUSSA DO BRASIL). As amostras foram retiradas em tempos pré-determinados para análise dos parâmetros propostos

Em todos os experimentos realizados no reator em fluxo, foram tratadas soluções contendo concentrações variáveis do corante Remazol Azul Brilhante (RAB) e dos sais Na₂SO₄ (Synth) ou NaCl (P.A., Synth), em vazão de recirculação constante de 250 L h⁻¹ e 750 L h⁻¹. Alíquotas de 40 mL foram coletadas em intervalos regulares, sendo submetidas a controle analítico.

4.4.1 Fases experimentais do reator de bancada

- Fase 1: Experimentos sem fotocatalisador, apenas fotólise com o LED UV.
- Fase 2: Experimentos sem luz, utilizando o fotocatalisador TiO₂ (P25 da DEGUSSA DO BRASIL). Nesta fase, o TiO₂ foi misturado à solução contendo o corante e mantido sob agitação constante, no escuro, por 8 horas.
- Fase 3: Experimentos com fotocátalise, utilizando o fotocatalisador TiO₂ (P25 da DEGUSSA DO BRASIL) e o LED UV.
- Fase 4: Experimentos com fotocátalise, utilizando diferentes concentrações do RAB.
- Fase 5: Experimentos com luz UV contínua e luz UV pulsada.

4.4.2 Fases experimentais do reator fotoeletroquímico tubular

Inicialmente, foi verificada a melhor condição do tratamento, por meio das seguintes fases experimentais:

- Fase 1: Realização de experimentos em vazão (Q) de 250 L h⁻¹, variando-se a densidade de corrente (J), aplicando-se eletrólise e utilizando o eletrólito Na₂SO₄.
- Fase 2: Realização de experimentos em vazão de 750 L h⁻¹, variando-se a densidade de corrente, aplicando-se eletrólise e utilizando o eletrólito Na₂SO₄.
- Fase 3: Realização de experimentos com as mesmas condições da Fase 1, alterando-se para processo fotoeletrocatalítico.
- Fase 4: Realização de experimentos com as mesmas condições da Fase 2, alterando-se para processo fotoeletrocatalítico.
- Fase 5: Realização de experimentos em vazão de 750 L h⁻¹, variando-se as densidades de corrente, aplicando-se o processo fotoeletrocatalítico, alterando-se o eletrólito para NaCl.
- Fase 6: Realização de experimentos em vazão de 750 L h⁻¹, variando-se as densidades de corrente, as concentrações do corante e do eletrólito NaCl, aplicando-se o processo fotoeletrocatalítico.
- Fase 7: Realização de experimentos com a mesma concentração de corante e eletrólito da Fase 6 e em 57,3 mA cm⁻² de corrente, variando-se as vazões, aplicando-se o processo fotoeletrocatalítico.

- Fase 8: Realização de experimentos para verificação da influência dos processos eletrolítico e fotoeletrocatalítico em $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $J = 57,35 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$.
- Fase 9: Realização de experimentos para verificação da variação do tipo de eletrólito em $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$, $J = 28,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$.

Para avaliação das etapas realizadas com o eletrólito sulfato de sódio foi utilizada análise estatística através do Diagrama de Pareto, Gráfico de Efeitos Principais e Gráfico de Interação entre os Parâmetros.

A análise dos resultados de um experimento serve para descrever o comportamento das variáveis de controle, a relação entre elas e para estimar os efeitos produzidos nas respostas observadas (REY, 1993). Para esta análise foi utilizado o software Minitab 16 (Minitab Inc.).

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Sistemas para Saneamento Ambiental (LADESSAM) da Faculdade de Tecnologia da Unicamp- Campus de Limeira, SP.

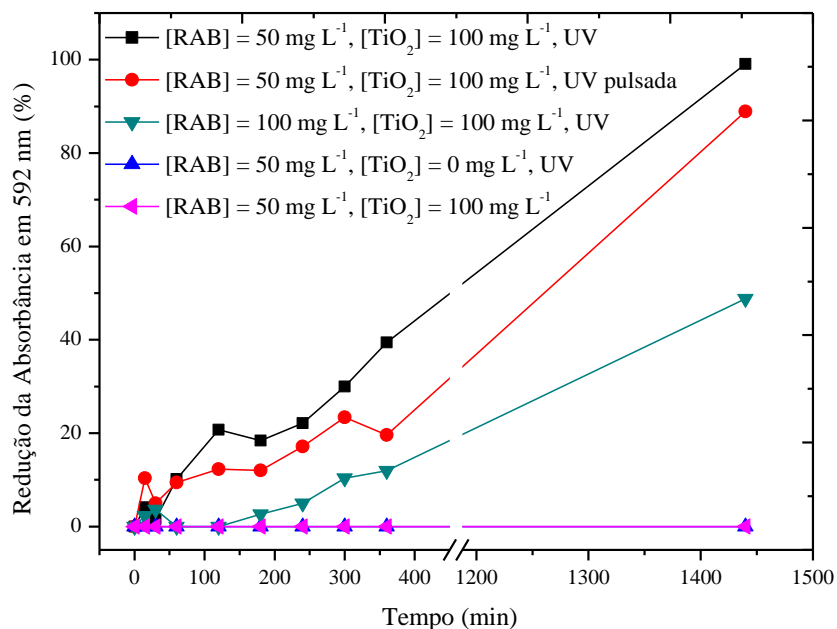
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamento utilizando sistema de bancada visando remoção de cor

Para se avaliar a eficiência dos LED UV optou-se por iniciar os testes em reator de bancada.

Inicialmente, a aplicação da irradiação UV ou o uso do fotocatalisador, individualmente, não proporcionou redução sobre a remoção da cor do corante, conforme a Figura 12. Além disso, evidenciou-se que a associação dos processos promovendo a fotocatalise possibilitou a remoção de cor, com uma eficiência de 40% para a solução de corante de concentração 50 mg L^{-1} tratada com luz contínua, durante 6 horas. Para o mesmo experimento, utilizando-se luz pulsada, verificou-se uma eficiência de 20% para a solução de corante de concentração 50 mg L^{-1} . Já para uma solução contendo 100 mg L^{-1} de corante, a eficiência foi de 12%, quando tratada com luz contínua.

Figura 12. Gráfico da remoção de cor em função do tempo de tratamento para reator de bancada com e sem o uso do LED UV



Após 24 horas de tratamento observou-se remoção de 99% da cor para concentração inicial de RAB de 50 mg L^{-1} e de 48,8% para a concentração de 100 mg L^{-1} , tratadas com luz contínua. Foi possível observar também que a luz pulsada apresentou uma menor eficiência para a solução contendo 50 mg L^{-1} de RAB (redução de 89%).

Segundo Tsui *et al.* (2001), a maioria dos corantes usados na indústria têxtil é resistente a degradação por UV e, assim, no ambiente natural, a fotólise direta dessa classe de compostos, presentes em água residuária têxtil, pode ser difícil e/ou extremamente lenta.

Tayade *et al.* (2009) utilizou um reator de bancada de 125 mL irradiado por cinco LED UV contendo 125 mL de solução de azul de metileno (AM) a 10 mg L^{-1} e 1200 mg L^{-1} de TiO_2 . Os resultados demonstraram que, na ausência de fotocatalisador (fotólise) a remoção de cor do AM foi de 15%, enquanto que no caso da reação na presença de fotocatalisador a descoloração completa ocorreu em 6 horas e a cor da solução mudou de azul para branco leitoso. Verificou-se também que na presença de fotocatalisador sem irradiação de luz LED UV, a remoção de cor foi da ordem de 10-15%.

Natarajan *et al.* (2011c) estudaram a degradação fotocatalítica do corante Rodamina B (RhB) em um reator de bancada irradiado com 5 LED UV e com volume de 125 mL de solução do corante e $1,6 \text{ g L}^{-1}$ do fotocatalisador. Os resultados demonstraram 96% de degradação do corante RhB quando se utilizou fotocatalisador e irradiação por LED UV (fotocatálise), enquanto que na ausência de fotocatalisador a porcentagem de degradação do corante RhB foi de 20%, em tratamento de 3 horas.

No presente trabalho a concentração de corante utilizada foi dez vezes maior que a concentração utilizada por Tayade *et al.* (2009), fato que promoveu aumento do tempo de tratamento para total remoção de cor. A possível explicação para este comportamento é que, com o aumento da concentração inicial do corante, a intensidade da radiação na solução diminui e em baixas concentrações há aumento da absorção dos fótons pelo fotocatalisador (DAVIS *et al.*, 1994).

5.2 Tratamento utilizando reator fotoeletroquímico em fluxo

5.2.1 Valores de pH e temperatura da amostra

Para os testes deste estudo, utilizou-se a solução com o corante em seu pH natural (aproximadamente 6). Analisando-se os resultados, observou-se que o tratamento utilizando o eletrólito Na_2SO_4 apresentou pequena variação de pH, indicando que nas condições que os mesmos foram realizados, não há influência significativa nesse parâmetro. O pH varia entre 5,5 e 7,0 durante 60 minutos.

Em todos os experimentos realizados com o eletrólito NaCl o pH se manteve entre 6,0 e 9,0. Estes valores estão de acordo com a legislação CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) para descarte de efluentes industriais.

O pH é um parâmetro importante e que tem grande influência nos processos fotocatalíticos. Durante o processo a produção de radicais hidroxila provoca naturalmente uma elevação no valor de pH da solução.

Quanto à temperatura, os experimentos iniciavam-se em temperatura ambiente e tiveram elevação máxima de 5 °C.

5.2.2 Verificação da influência da densidade de corrente para o eletrólito Na_2SO_4

Inicialmente utilizou-se o processo eletrolítico a 250 L h^{-1} e verificou-se que o uso de menor densidade de corrente ($14,3 \text{ mA cm}^{-2}$) promoveu a descoloração de 42% da cor da solução enquanto que em alta densidade de corrente ($57,3 \text{ mA cm}^{-2}$) a eficiência de remoção de cor foi de 50%, conforme a Figura 13.

O tratamento eletrolítico na vazão de 750 L h^{-1} , conforme pode ser visto na Figura 14, promoveu maior eficiência na remoção de cor, sendo de 58% para a densidade de corrente de $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e de 65% para a corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$.

No processo eletrolítico o uso da maior densidade de corrente ($57,3 \text{ mA cm}^{-2}$) aumentou a eficiência na remoção de cor em ambas as vazões, sendo que a 750 L h^{-1} a eficiência do processo é 15% maior do que a 250 L h^{-1} .

Figura 13. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento eletrolítico:

$$Q = 250 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$

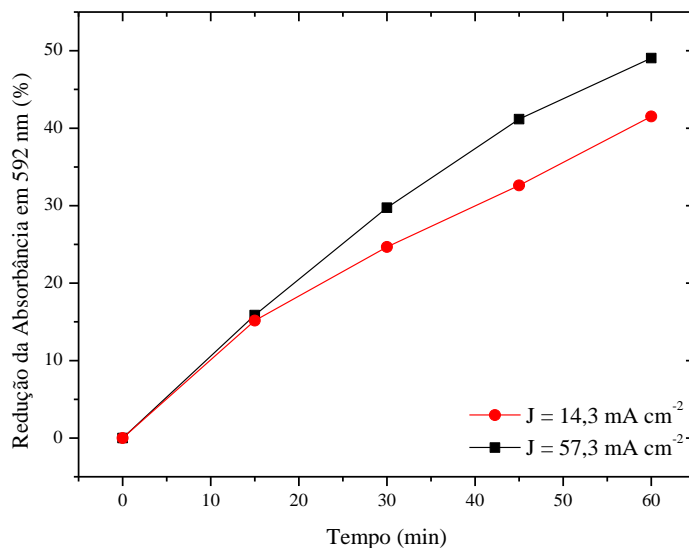
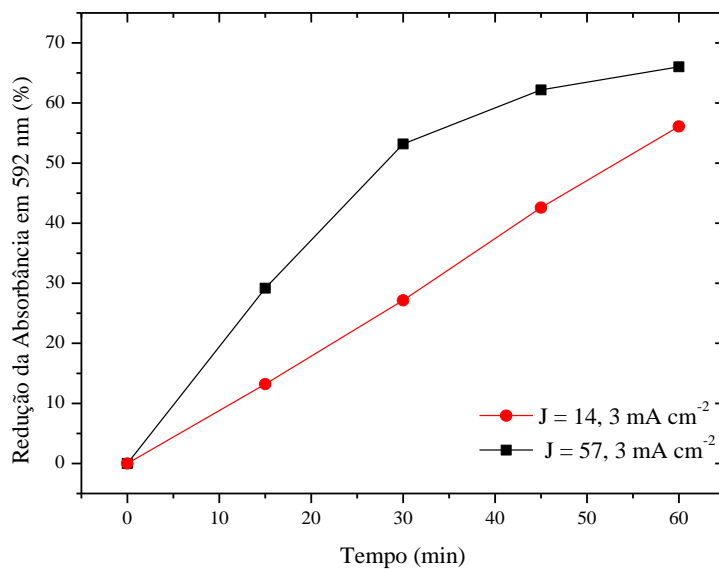


Figura 14. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento eletrolítico:

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$

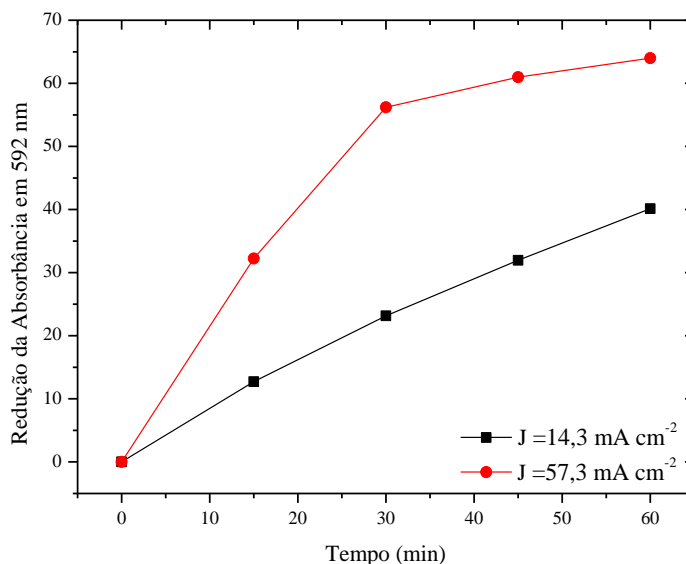


A Figura 15 expressa que, alterando-se o processo eletrolítico para fotoeletrocatalítico a 250 L h^{-1} , em densidade de corrente de $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$, houve a remoção de 40% da cor. A maior

eficiência foi observada a $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ com a remoção de 65% da cor da solução de corante. A utilização do LED UV aumentou a eficiência do processo quando comparada ao processo eletrolítico.

Figura 15. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$Q = 250 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$



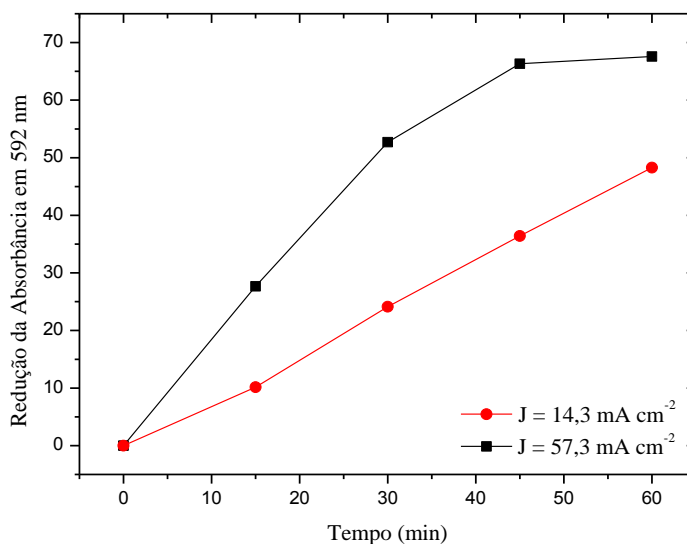
Durante o tratamento fotoeletrocatalítico a 750 L h^{-1} , a descoloração do corante em densidade de corrente de $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$ foi de 50% e em densidade de corrente $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$, foi de 68%, de acordo com a Figura 16. A utilização do LED UV em densidade de corrente $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ praticamente não teve influência na remoção de cor, pois promoveu aumento de 3% de eficiência na remoção de cor do RAB.

Os resultados confirmaram os dados obtidos por Pelegrini *et al.* (1999) que afirmaram que além do processo fotoquímico, viabilizado pelas fontes artificiais de radiação, uma componente eletroquímica é incorporada, fornecendo-se um potencial externo. Em teoria o processo de fotocatalise se processa de forma convencional, enquanto que a aplicação de um potencial externo favorece o processo de separação de cargas e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila. Normalmente, é aceito que a eficiência do sistema fotoeletroquímico se relaciona estreitamente com a densidade de corrente aplicada e com a concentração do eletrólito na medida

em que estes parâmetros influenciam fortemente a ocorrência de processos de natureza eletroquímica, os quais, por sua vez, favorecem o processo fotocatalítico.

Figura 16. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{M}$$

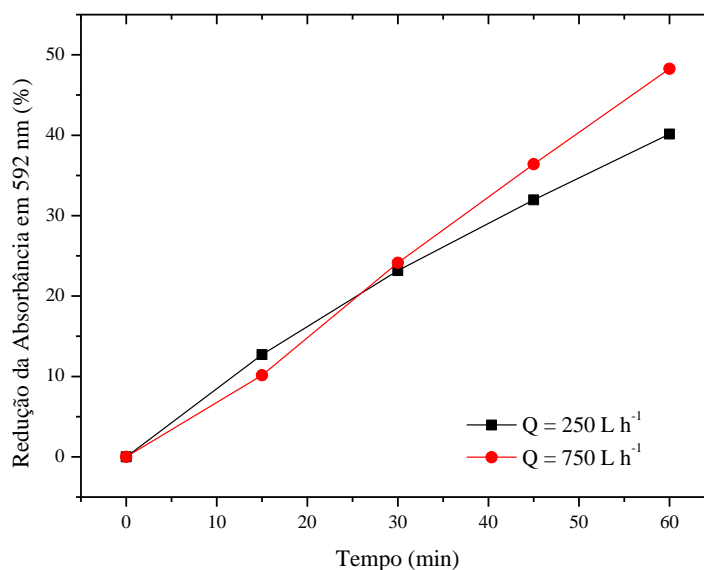


5.2.3 Verificação da influência da variação da vazão de recirculação para o eletrólito Na_2SO_4

A Figura 17 ilustra os dados da aplicação do processo fotoeletrocatalítico, em 250 L h^{-1} e 750 L h^{-1} , onde se observou a mesma tendência do processo eletrolítico: houve aumento do percentual de remoção de cor com o aumento da vazão, sendo 50% de remoção de cor a 750 L h^{-1} de vazão e de 40% de remoção de cor a 250 L h^{-1} .

Figura 17. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$J = 14,3 \text{ mA cm}^{-2}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$

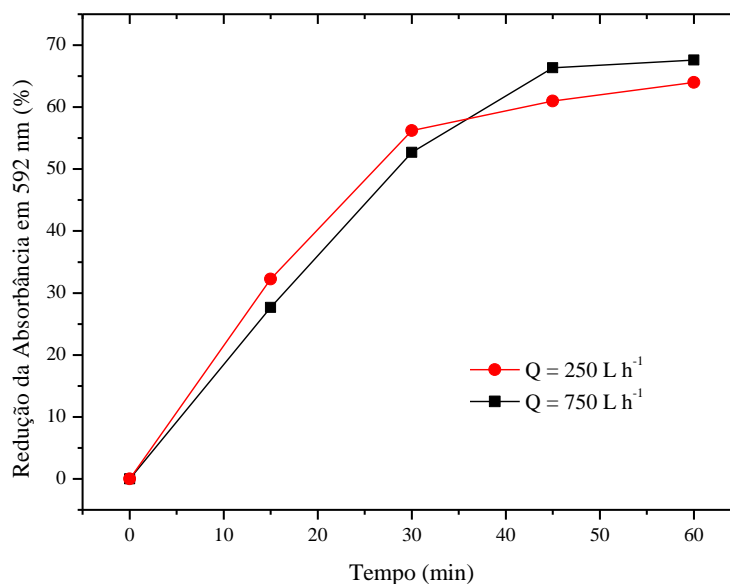


O aumento da densidade de corrente no processo fotoeletrocatalítico mostrou a mesma tendência do processo eletrolítico: o aumento do percentual de remoção de cor com o aumento da vazão (750 L h^{-1}), embora neste caso os resultados de ambos sejam próximos, sendo de 68% a remoção de cor a 750 L h^{-1} de vazão e de 63% a remoção de cor a 250 L h^{-1} de vazão, de acordo com a Figura 18. Foi possível observar que o uso do LED UV associado ao processo eletrolítico promoveu maior eficiência no tratamento do corante em vazão de 250 L h^{-1} , enquanto que na vazão de 750 L h^{-1} a eficiência do LED UV foi mínima. Quando se comparou o processo fotoeletrocatalítico com o processo eletrolítico em densidade de corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e vazão de 250 L h^{-1} verificou-se que há aumento de 13% na eficiência do tratamento com LED UV. Ao se comparar os dois processos em corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e vazão de 750 L h^{-1} , verificou-se que houve variação de 3% na eficiência da remoção de cor.

O tratamento realizado em vazão de 750 L h^{-1} pode ter provocado um aumento na turbidez da solução, dificultando a fotocatalise o que resultou em baixa eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Figura 18. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$J = 57,35 \text{ mA cm}^{-2}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$



Em seus estudos com o corante verde malaquita (VM), Natarajan *et al.* (2011a) promoveram um tratamento fotocatalítico com LED UV, em reator em fluxo durante 5 horas. Os resultados demonstraram que a porcentagem de degradação do corante VM diminuiu de 99% para 50% com o aumento na vazão de 180 mL h⁻¹ para 300 mL h⁻¹. Houve também redução de 44% para 32% na degradação do corante quando as vazões foram de 420 mL h⁻¹ e 540 mL h⁻¹, respectivamente. Isto ocorreu porque o aumento da vazão de 180 mL h⁻¹ para 300 mL h⁻¹ diminuiu o tempo de contato da solução de corante VM com a superfície do catalisador resultando numa degradação fotocatalítica de um número inferior de moléculas de corante.

5.2.4 Verificação da influência da densidade de corrente para o eletrólito NaCl

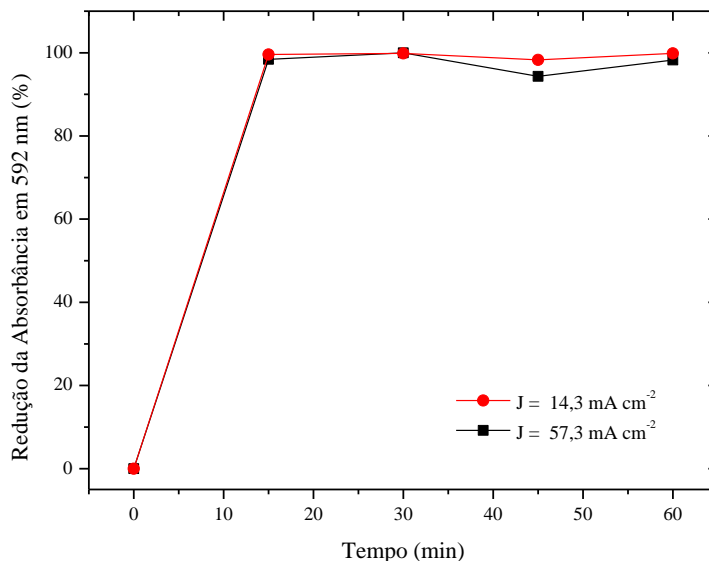
Devido a melhor eficiência do processo fotoeletrocatalítico a 750 L h⁻¹, optou-se em realizar as etapas experimentais alterando-se o eletrólito para cloreto de sódio. O uso do NaCl visa o aumento da condutividade elétrica, aumentando assim a eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Nesta etapa foi possível observar que em ambos os experimentos ocorreu descoloração com eficiência de 99% com 15 minutos de tratamento (Figura 19). Sendo assim, para este

tratamento não seria necessário aplicar um valor de corrente alto, já que a $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$ o resultado é semelhante a $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ de densidade de corrente e é sabido que altas densidades de correntes promovem aumento no consumo energético.

Figura 19. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$$

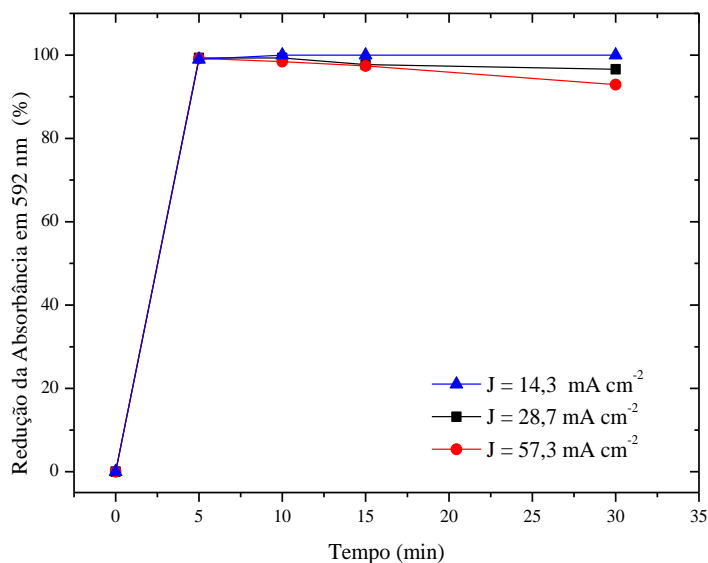


A Figura 20 expressa os resultados obtidos nos experimentos com o corante a 50 g L^{-1} e o eletrólito a $0,05 \text{ M}$, variando-se o valor densidade da corrente aplicada ($14,3 \text{ mA cm}^{-2}$, $28,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $57,35 \text{ mA cm}^{-2}$) e reduzindo-se o tempo da primeira coleta. Decidiu-se acrescentar um valor de densidade de corrente intermediário a fim de se verificar a interferência da mesma no processo, visto que no experimento anterior não houve interferência da mesma. Como o tratamento fotoeletrocatalítico foi eficiente em 15 minutos, optou-se também por reduzir as concentrações da solução do corante RAB, do eletrólito e reduzir o tempo de coleta da primeira amostra.

A utilização de cloreto de sódio provocou significativo aumento na velocidade da reação de degradação, o que permitiu a remoção praticamente completa da cor em tempo de tratamento de 5 minutos.

Figura 20. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}, [\text{NaCl}] = 0,05 \text{ M}$$



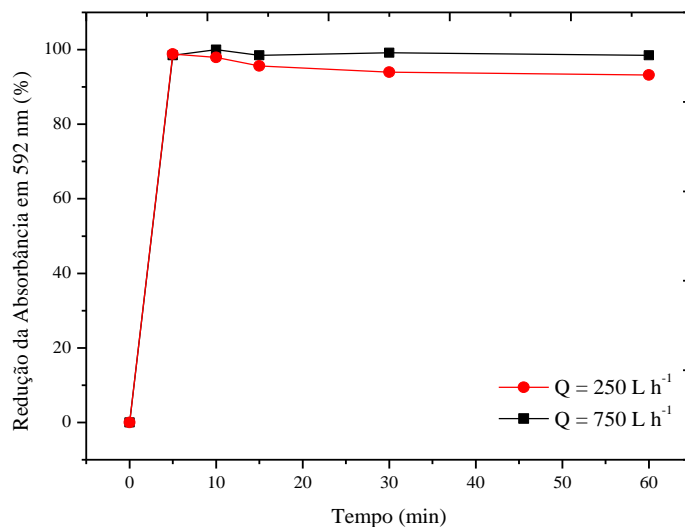
5.2.5 Verificação da influência da variação da vazão de recirculação para o eletrólito NaCl

Realizou-se experimentos com o corante a 50 g L^{-1} a $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e verificou-se que houve 100% de remoção de cor em 5 minutos, independente da vazão utilizada, de acordo com a Figura 21.

Observou-se que nas condições do experimento, a vazão não influenciou o tempo de tratamento do corante. Outro fato observado é que não haveria necessidade de se prolongar o tempo de tratamento, uma vez que após 5 minutos ocorreu decréscimo na remoção de cor da solução a 250 L h^{-1} .

Figura 21. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$J = 57,3 \text{ mA cm}^{-2}, [\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}, [\text{NaCl}] = 0,05\text{M}$$

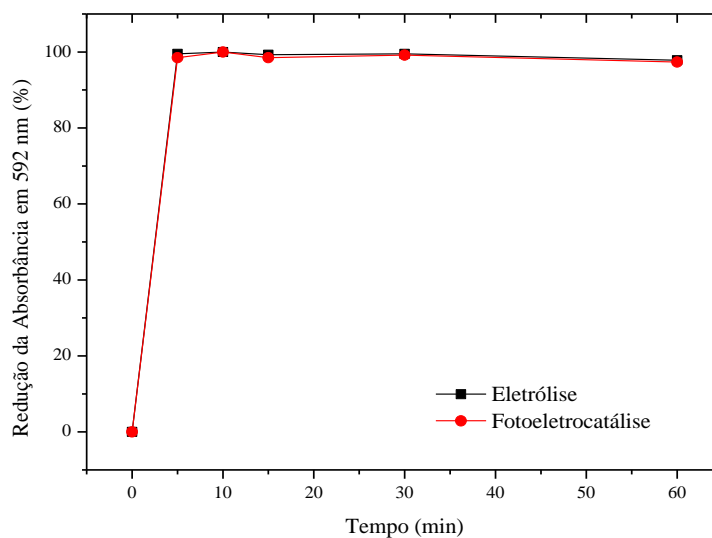


5.2.6 Verificação da influência dos processos eletrolítico e fotoeletrocatalítico

De acordo com a Figura 22, tanto a eletrólise como a fotoeletrocatalise mostraram-se eficientes na redução da cor do efluente simulado de indústria têxtil, sendo que em ambos os tratamentos em 5 minutos a redução foi de 100%.

Figura 22. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento: $Q = 750 \text{ L h}^{-1}$,

$$J = 57,35 \text{ mA cm}^{-2}, [\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}, [\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$$



Peralta e Jacobs (2012) realizaram experimentos com o corante remazol azul a 50 mg L^{-1} . Os estudos foram realizados no pH natural da solução de corante (aproximadamente 6), utilizando-se o eletrólito NaCl a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} . O reator de 750 mL continha uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na parte central do mesmo com auxílio de um bulbo de quartzo. Os eletrodos utilizados possuíam formato cilíndrico e foram inseridos de maneira concêntrica, mantendo uma distância de 1 cm. Como cátodo foi utilizado uma tela de titânio de $97,5 \text{ cm}^2$, enquanto que, como ânodo, uma placa de $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ (DSA[®]). Os resultados indicaram que o processo de fotólise induz significativas mudanças na molécula de corante, o que permite descolorações da ordem de 30%, em tratamentos de 60 min. Na presença de cloreto de sódio o processo eletroquímico se manifesta intensamente. Adicionalmente, a extrema semelhança observada no comportamento do corante frente aos processos eletroquímico e fotoeletroquímico sugere menor contribuição dos processos assistidos por radiação, o que sugere, novamente, um processo de degradação indireta, mediado por oxidantes clorados.

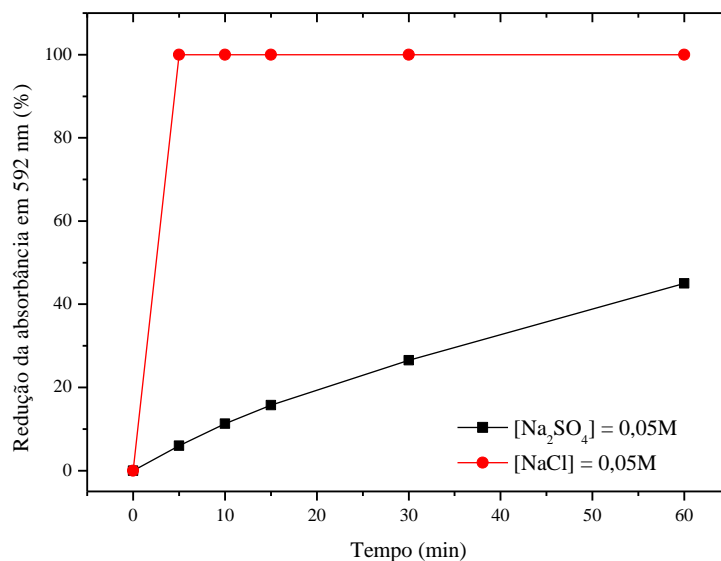
5.2.7 Verificação da influência do tipo de eletrólito no tratamento fotoeletrocatalítico

A Figura 23 expressa a influência de cada eletrólito no tratamento do efluente simulado (Na_2SO_4 e NaCl) a uma mesma concentração (0,05M). Claramente nota-se que os dois eletrólitos proporcionaram a redução da cor do efluente, mas em tempos diferentes. No caso do eletrólito Na_2SO_4 a redução ocorreu lentamente, sendo de 6% em 5 minutos e de 45% em 60 minutos. Ao utilizar o NaCl como eletrólito, a remoção de cor ocorreu com 5 minutos de tratamento, tendo redução de 100%. Sendo assim, o tratamento com o eletrólito Na_2SO_4 pode ser usada, mas não se torna viável devido ao longo tempo de tratamento.

Peralta e Jacobs (2012) verificaram que na presença de sulfato de sódio, o processo fotoeletrocatalítico se processa de forma relativamente lenta, permitindo a remoção de cerca de 90% da cor em tempos de reação de 60 min. Na presença de cloreto de sódio, o processo fotoeletrocatalítico mostrou elevada eficiência de degradação, o que permitiu a completa descoloração do corante reativo azul em tratamentos da ordem de 5 minutos.

Figura 23. Gráfico de remoção de cor em função do tempo de tratamento.

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, J = 28,7 \text{ mA cm}^{-2}, [\text{RAB}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$$



5.2.8 Análise de Carbono Orgânico Total (COT) utilizando o eletrólito Na₂SO₄

A análise do COT das amostras submetidas ao processo eletrolítico mostrou que em baixa vazão e baixas densidades de corrente a redução máxima foi de 25% enquanto que para altas densidades de corrente a redução do carbono orgânico foi menos eficiente, pois a redução foi de 15%, conforme Figura 24. O aumento da vazão promoveu eficiência de 28% em densidade de corrente de 14,3 mA cm⁻² e de 32% em densidade de corrente de 57,3 mA cm⁻², como pode ser visto na Figura 25.

Confrontando-se os resultados de COT com os resultados de remoção de cor, ambos demonstraram que a melhor eficiência de tratamento eletrolítico ocorre em alta vazão e altas densidades de corrente.

Siddique *et al.* (2011) estudaram a decomposição de formas não-hidrolisada e hidrolisada do corante azul reativo 19, através do processo eletroquímico assistido por ultrassom e investigaram diversos parâmetros, incluindo COT. A análise deste no tratamento por processo eletroquímico do corante não-hidrolizado a 50 mg L⁻¹, mostrou que em 120 minutos a eficiência na remoção do carbono orgânico foi de 11%.

Figura 24. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento eletrolítico:

$$Q = 250 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$

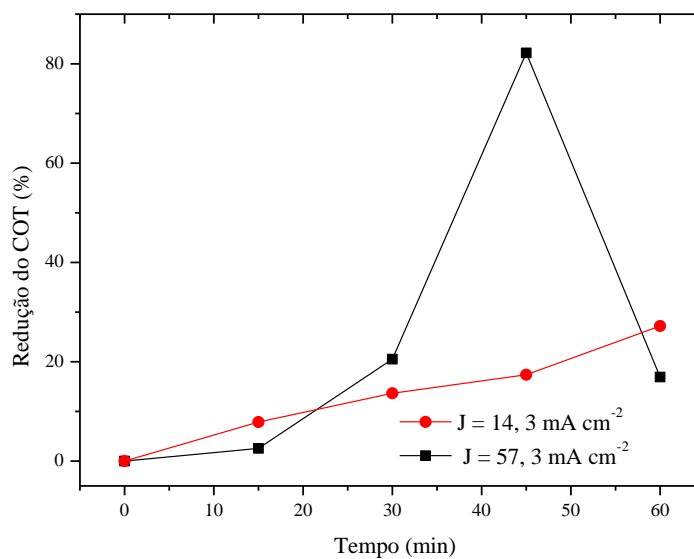
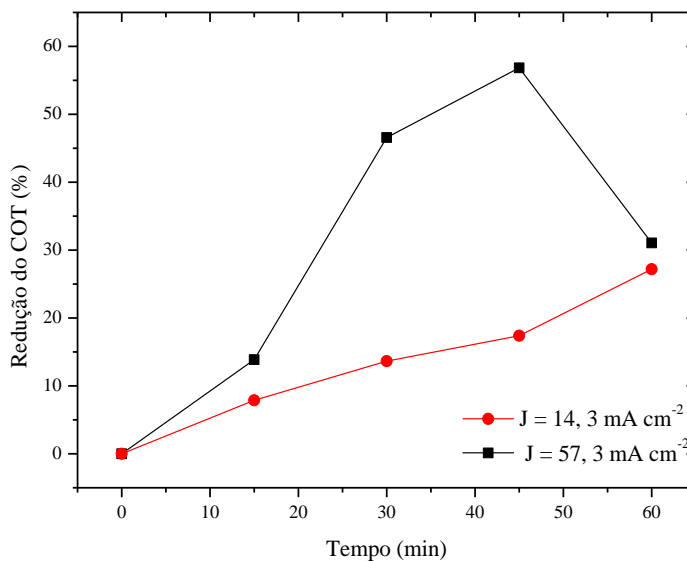


Figura 25. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento eletrolítico:

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$



Na figura 24, os pontos referente ao COT das amostras coletadas no tempo de 45 minutos e 60 minutos em densidade de corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ficaram discrepantes do restante do gráfico. O mesmo fato ocorre na Figura 25, nas mesmas condições para a amostra coletada em 60

minutos. Mesmo diante deste fato, não foi possível repetir a análise de COT uma vez que o equipamento consumia toda a amostra.

No processo fotoeletrocatalítico, em vazão de 250 L h^{-1} , ambas as densidades de corrente promoveram a mesma taxa de redução da ordem de 20%, de acordo com a Figura 26. De acordo com a Figura 27, na vazão de 750 L h^{-1} a redução de TOC foi de 10% para densidade de corrente de $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e 23% para densidade de corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$.

Verificou-se que no tratamento fotoeletrocatalítico a maior redução de COT ocorre em vazão de 750 L h^{-1} e densidade de corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$, fato também observado na remoção de cor, embora a associação do LED UV ao tratamento eletrolítico não tenha sido o mais eficiente na redução de COT.

Figura 26. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$Q = 250 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$

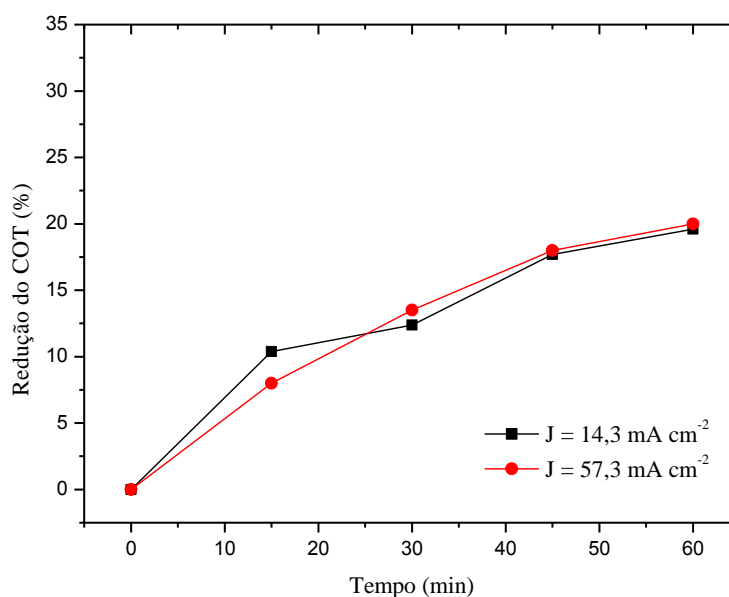
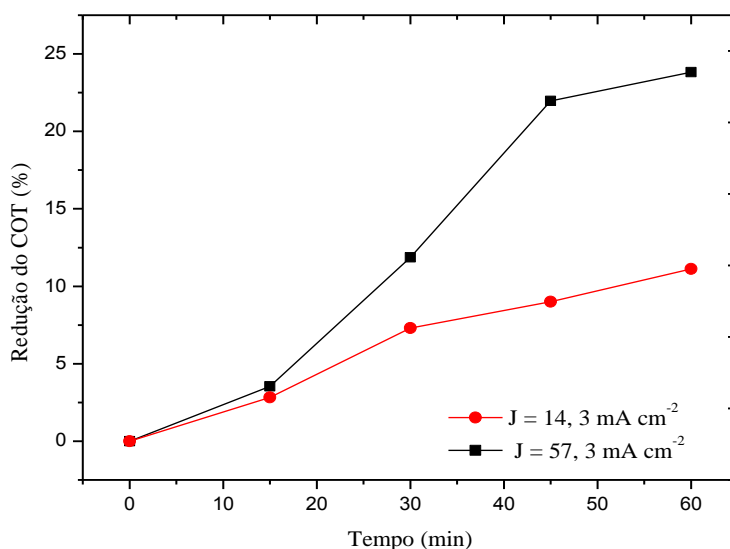


Figura 27. Gráfico de redução de COT em função do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico:

$$Q = 750 \text{ L h}^{-1}, [\text{RAB}] = 100 \text{ mg L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$$



5.2.9 Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Nos experimentos que utilizaram tratamentos eletrolíticos com Na_2SO_4 , após 30 minutos a redução da DQO foi de 20% em densidade de corrente de $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e em ambas as vazões. Para a densidade de corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e vazão de 250 L h^{-1} a remoção foi de 35% enquanto que em alta vazão e densidade de corrente, a redução foi de 75%.

Os resultados mostraram que a maior remoção de DQO ocorreu em alta vazão e alta densidade de corrente, da mesma forma que o COT e a remoção de cor.

Nos experimentos de fotoeletrocatalise não foi possível estabelecer uma relação clara entre densidade de corrente, vazão e DQO, pois não houve reprodutibilidade dos dados.

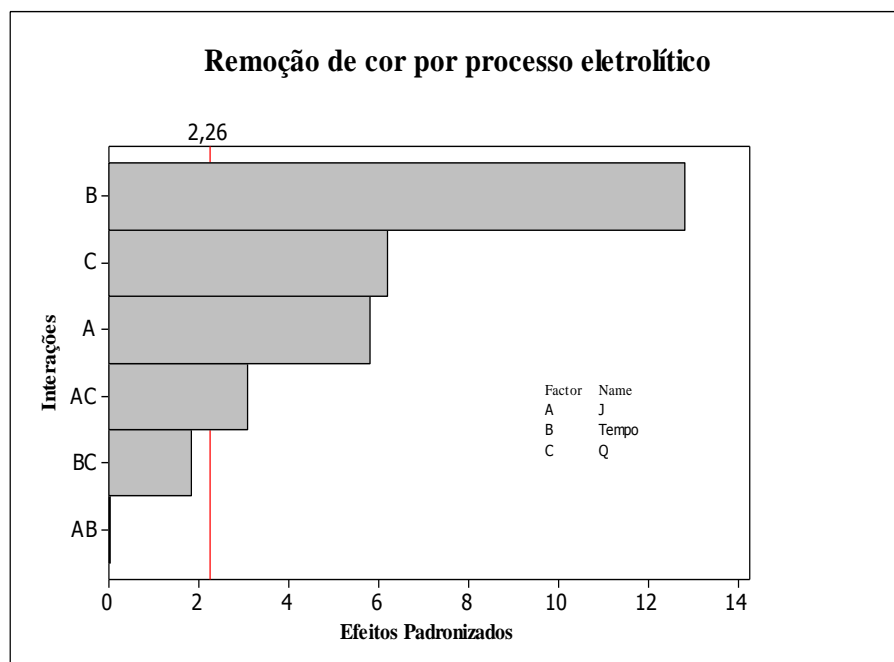
5.3 Análise Estatística para os experimentos com Na_2SO_4

5.3.1 Diagrama de Pareto

Na Figura 28 observa-se que a variável que mais influenciou a eficiência do processo eletrolítico foi o tempo. A vazão e a densidade de corrente tem a mesma importância durante o processo. As interações possuem significado com valor acima de 2,26.

Todos os fatores têm efeitos positivos na remoção de cor, sendo que a interação entre o tempo e a vazão também apresentam influência no processo, ou seja, quanto maior o tempo de tratamento maior a eficiência da vazão.

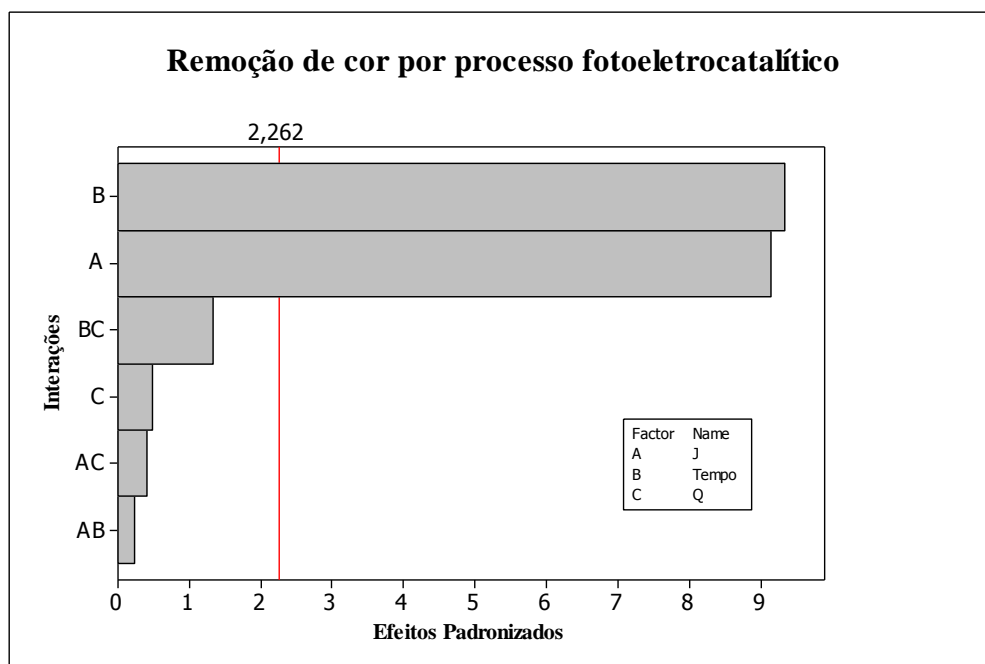
Figura 28. Diagrama de Pareto para remoção de cor por processo eletrolítico utilizando as variáveis: tempo, densidade de corrente (J) e vazão (Q)



A Figura 29 expressa que no processo fotoeletrocatalítico as variáveis que mais influenciaram foram tempo e densidade de corrente. As interações possuem significado com valor acima de 2,262.

O diagrama de Pareto confirma os resultados obtidos nos tratamentos fotoeletrocatalíticos, visto que o uso do LED UV não tem grande eficiência na remoção de cor em alta vazão.

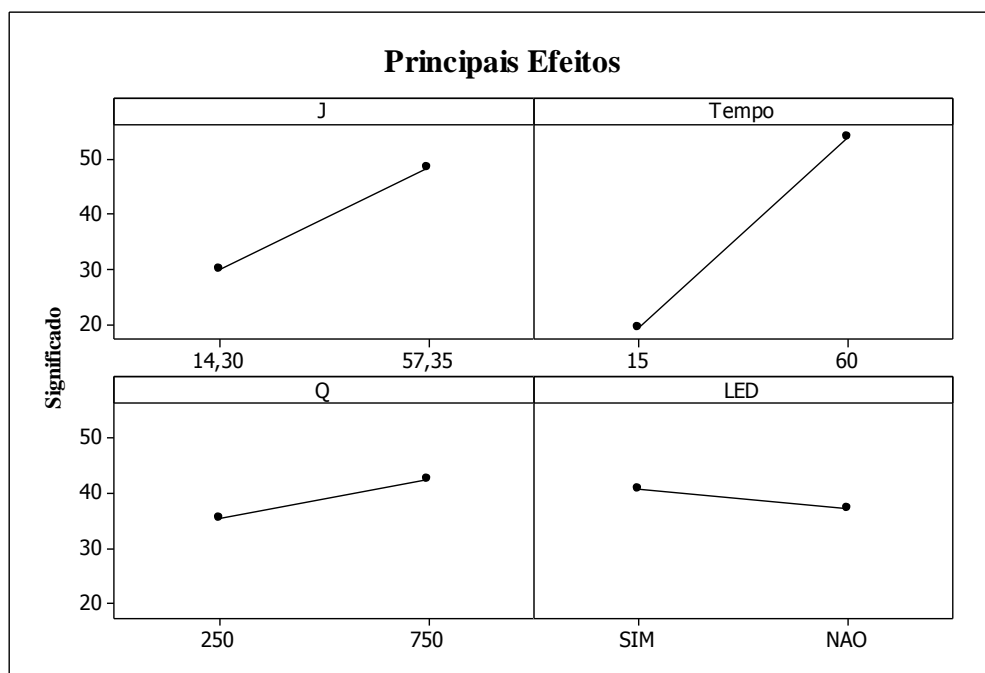
Figura 29. Diagrama de Pareto para remoção de cor por processo fotoeletrolítico utilizando as variáveis tempo, densidade de corrente (J) e vazão (Q)



5.3.2 Gráficos de Interação

De acordo com a Figura 30 o tempo tem grande significado para a eficiência do tratamento de remoção de cor do corante, sendo que a intensidade de corrente também interfere diretamente no processo. As variações na vazão e no tipo de processo (eletrolítico ou fotoeletrocatalítico) não apresentaram grande influência durante os experimentos.

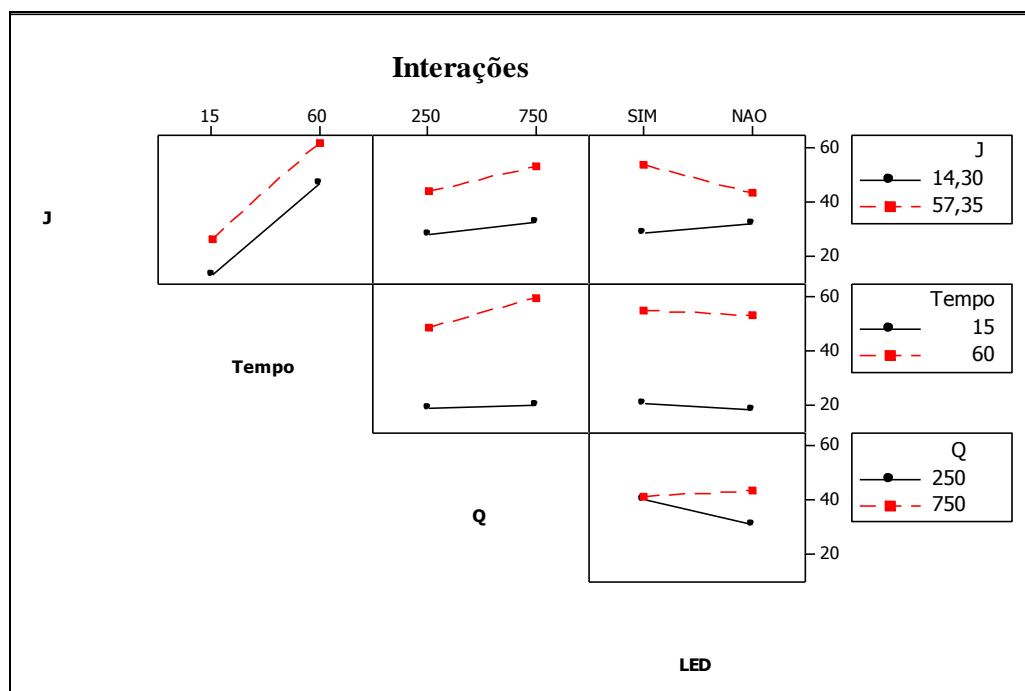
Figura 30. Gráfico de efeito entre as variáveis. J = densidade de corrente (mA cm^{-2});
Q = vazão (L h^{-1}) e tempo (min)



De acordo com a Figura 31, nas interações entre a densidade de corrente e o tempo de tratamento, o efeito mais significativo observado foi quando se utiliza o maior tempo de tratamento (60 minutos), fato este apresentado para as duas densidades de corrente utilizadas. Nas interações entre densidade de corrente e vazão, a maior densidade de corrente ($57,35 \text{ mA cm}^{-2}$) foi a que obteve melhor desempenho na vazão de 750 L h^{-1} , sendo que a densidade de corrente de $14,30 \text{ mA cm}^{-2}$ obteve praticamente o mesmo desempenho para os dois valores de vazão. Ao interagir a densidade de corrente com a utilização ou não do LED UV, o uso de $57,35 \text{ mA cm}^{-2}$ proporcionou melhor desempenho com a utilização do LED UV, sendo que com menor densidade de corrente ($14,30 \text{ mA cm}^{-2}$) obteve-se praticamente o mesmo desempenho com e sem o uso da radiação UV. A partir da análise da interação entre o tempo e vazão, fica claro que quanto maior o tempo de tratamento (60 min) e maior vazão (750 L h^{-1}), maior é a redução de cor, assim como ao interagir o tempo com a presença ou não do LED UV, evidencia-se que quanto maior o tempo, maior a redução de cor, independente da presença ou não do LED UV. Em menor tempo (15 min), ocorreu baixa remoção da cor. O resultado da interação entre a vazão

e o uso do LED UV, para os dois valores de vazão (250 L h^{-1} e 750 L h^{-1}), foi praticamente o mesmo. Na ausência do LED UV maior remoção de cor ocorreu no maior valor de vazão.

Figura 31. Gráfico de interações entre as variáveis. J = densidade de corrente (mA cm^{-2});
Q = vazão (L h^{-1}) e tempo (min)



6 CONCLUSÕES

Os testes realizados no reator de bancada mostraram que o uso de LED UV juntamente com o fotocatalisador promoveu praticamente a remoção total da cor, mas o tempo de tratamento é longo, principalmente em altas concentrações de corante.

Nos testes realizados no reator em fluxo com o eletrólito Na_2SO_4 verificou-se que tanto para o processo eletrolítico quanto para o processo fotoeletrocatalítico a melhor eficiência de remoção de cor ocorreu em densidade de corrente de $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$.

No processo eletrolítico, a eficiência foi de 65% quando realizado em 750 L h^{-1} durante 60 minutos. Nas mesmas condições, o uso do LED UV aumentou apenas em 3% a eficiência da remoção de cor.

Observou-se também que em 250 L h^{-1} e $57,3 \text{ mA cm}^{-2}$, a eficiência do processo fotoeletrocatalítico foi 15% maior do que no processo eletrolítico.

Na presença de cloreto de sódio, os processos eletrolíticos e fotoeletrocatalíticos mostraram elevada eficiência de degradação, o que permitiu a completa remoção de cor do corante em de 5 minutos, mesmo em baixo valor de densidade de corrente, baixo valor de vazão e em menor concentração de corante e de eletrólito. Entretanto, é exigida maior atenção neste caso, pois pode haver a geração de subprodutos que apresentem toxicidade (organoclorados).

O presente estudo foi realizado em condições experimentais inéditas no Brasil - pelo que seja de nosso conhecimento - no que se refere ao uso de LED UV, podendo contribuir para a ampliação de escala e novas aplicações na área. Estudos anteriores utilizaram micro-reatores em baixas vazões e longos tempos de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANLIKER, R.; Ecotoxicology and Environmental Safety; 1,211, *Chemical Abstract*, v. 88, 1978.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21thed., Washington: APHA/AWWA, 2005.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2^a ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

BALAN, D. D. L. Biodegradabilidade e toxicidade de efluentes têxteis. **Revista Brasileira de Química Têxtil**, v. 56, pp. 05-14, 1999.

BALI, U. Application of Box Wilson experimental design method for the photodegradation of textile dyestuff with UV/H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 60, pp. 187-95, 2004.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Study of the wavelenght effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, pp. 231-239, 2007.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; MIRZAMOHAMMADY, M.; VAHID, B.; BEHNAJADY, B. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, pp. 508-13, 2008.

BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHGREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂ photocatalyst. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, pp. 455-469, 1996.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, pp. 477-482, 2002.

BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R.; BAHNEMANN, D.; WEICHGREBE, D. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1-4, pp. 441-451, 1995.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**, São Paulo: Cetesb, 1993, 764 p.

BRASIL. Lei Nº 9.433, de 08 janeiro de 1997 – Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União de 09 janeiro de 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/19433.htm>. Acesso em 29 Mai. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. 2011a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 29 Mai. 2013.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, pp. 193–200, 2006.

CHEN, D. H.; YE, X.; LI, K. Oxidation of PCE with a UV LED photocatalytic reactor. **Chemical Engineering and Technology**, v. 28, n. 1, pp. 95-97, 2005.

CLARKE, R.; KING, J. **O Atlas da água: o mapeamento completo do recurso mais precioso do Planeta**. São Paulo: Publifolha, 2005, 128 p.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, pp. 1896-1899, 2007.

COELHO, C. S. R. **A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina. Uma abordagem para o segmento industrial têxtil.** 1996. 210 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: UFSC.1996.

COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique**, v. 93, n. 4, pp. 673-679, 1996.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, pp. 1061-1085, 2005.

DAVIS, R. J.; GAINES, J. L.; NEAL, G. O.; WENWU, I. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, **Water Environmental Research**, n. 66, pp. 50–63, 1994.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, pp. 1034, 2002.

ESTEVES, M. F. **Descoloração de Efluentes de Tinturaria por Oxidação Eletroquímica.** Departamento de Engenharia Textil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Campus de Azurém. Portugal. Citação: Conferência Nacional de Ambiente, 8, Lisboa: DCEA, pp. 1-8, 2004.

FIESP/CIESP. Conservação e Reúso e Água – Manual de orientações para o setor empresarial. São Paulo: FIESP/CIESP, v. 1, 2004.

FRANK, C. S. **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar**. 2008. 70p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal De Santa Maria, Santa Maria. 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, pp. 504-511, 2000.

GAGE, S. **Optoelectronics/Fiber Optics Application Manual**, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1981.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; PERAL, J.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I. Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2001.

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v. 39, n.5, pp. 781-786, 1999.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, pp. 71-78, 2000.

HE, C.; LI, X. Z.; GRAHAM, N.; WANG, Y. Preparation of TiO₂/ITO and TiO₂/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, pp. 54-63, 2006a.

HE, C.; XIONG, Y.; D.; ZHU, X.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt (TiO₂) - TiO₂ hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, pp. 1-7, 2006b.

HE, Z.; LIN, L.; SONG, S.; XIA, M.; XU, L.; YIANG, H.; CHEN, J. Mineralization of C. I. Reactive Blue 19 by ozonolysis combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 62, pp. 376-381, 2008.

HIJNEN, W. A. M.; BEERENDONK, E. F.; MEDEMA, G. J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. **Water Research**, v. 40, pp. 3-22, 2006.

HOFFMANN M. R.; MARTIN, S. T.; WONYONG, C.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, pp. 69-96, 1995.

HOLME, J.; **Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes**; J. Griffiths Ed.; Blackwell Science Publishing; Oxford, 1984.

HUANG, C.; CHEN, D. H.; LI, K. Photocatalytic Coating on the Road. **Chemical Engineering Communications**, v. 190, pp. 373-392, 2003.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, pp. 361- 377. 1993.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de azadirachta indica como adsorvente**. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina. 2006.

KAI, D.; LUHUA, L.; GRAHAM, D. Development of UV-LED/TiO₂ device and their application for photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 4, pp. 1035-1040, 2013.

KAMMRADT, P.B., **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná. 2004.

KAO, C.M.; CHOU, M.S.; FANG, W.L.; LIU, B.W.; HUANG, B.R. Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan. **Chemosphere**, v. 44, pp. 1055-1063, 2001.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D.; Removal of residual pharmaceuticals from aqueous system by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, pp. 402-417, 2009.

KORBAHTI, B. K.; TANYOLAC, A. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, pp. 422-431, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, pp. 78-82, 2002.

LAM, M. W.; YOUNG, C. J.; MABURY, S. A. Aqueous photochemical reaction kinetics and transformations of fluoxetine. **Environmental Science and Technology**, v. 39, pp. 513-522, 2005.

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHWABE, W. K.; RIBEIRO, E. D. L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SOARES, A. F. S.; FERNANDES NETO, M. L. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte. Segrad Editora e Gráfica, 2002, 356 p.

LEDTRONICS INC. LED, Discrete, T1¾ (5mm) Ultraviolet Emitter. Disponível em: <<http://www.ledtronics.com/ds/L200CUV395/>>. Acessado em 13 Out. 2010.

LINSEBIGLER, A. L.; LU G, Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, pp. 735-758, 1995.

LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, pp. 235-246, 2002.

LOPES, C. N. **Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração**. 1999. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 1999.

MAGALHÃES, D. P. **Avaliação de um sistema de análise de imagem em tempo real para monitoramento de efeito tóxico no comportamento natatório do peixe Danio Rerio (Hamilton, 1822)**. 2007. 67p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área da Saúde)-Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP/FIOCRUZ), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2007.

MATTHEWS, R. W. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 111, n. 2, pp. 264-272, 1988.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse**. 3th. New York: McGraw-Hill, 1991, 1334 p.

MORAES, P. B. **Tratamento de Chorume Proveniente de Aterro Sanitário através de Eletrólise assistida por Fotocatálise**. 2004. 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

NATARAJAN, K.; NATARAJAN, T. S.; BAJAJ, H.C., TAYADE, R.J. Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v.178, pp. 40- 49, 2011a.

NATARAJAN, T. S.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Energy efficient UV-LED source and TiO₂ nanotube array-based reactor for photocatalytic application. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 13, pp. 7753–7762, 2011b.

NATARAJAN, T. S.; THOMAS, M.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Study on UV-LED/TiO₂ Process for Degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, pp. 126–134, 2011c.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, pp. 33, 2002.

NIKAZAR, M.; GHOLIVAND, K.; MAHANPOOR, K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. **Desalination**, v. 219, pp. 293-300, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, pp. 69-72, 1998.

NUNES, J. A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. J. Andrade: Aracaju, 167p., 1996.

OIDA - Optoelectronics Industry Development Association. **The Promise of Solid State Lighting for General Illumination**. Disponível em: <http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/oida_led-oled_rpt.pdf>. Acesso em 29 Mai. 2013.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**, Wiley - VCH, pp. 368, 2003.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**, Tumbridge Wells: IWA Publishing, pp. 356, 2004.

PELEGRINI, R., PERALTA-ZAMORA, P., ANDRADE, A. R., REYES, J., DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, pp. 83-90, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P. G., JACOBS, L. C. V. Degradação fotoeletroquímica do corante azul QR 19 em solução aquosa. **Química Nova**, v. 35, n.5, pp. 895-899, 2012.

PHILLIPS, R. **Sources and Application of Ultraviolet Radiaton**. Academic Press Inc., San Diego, 1983.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of Chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium-dioxide. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, pp. 628-631, 1983.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. **Dyes and Pigments**, v. 72, pp. 1-7, 2007.

RASOULIFARD, M. H.; MARANDI, R.; MAJIDZADEH, H.; BAGHERI, I. Ultraviolet light-emitting diodes and peroxydisulfate for degradation of basic red 46 from contaminated water. **Environmental Engineering Science**, v. 28, pp. 229–235, 2011.

REY, L. **Planejar e redigir trabalhos científicos**. 2ed. Edgar Blücher, pp. 31 -80, São Paulo, 1993.

RODRIGUEZ, M.; TIMOKHIN, V.; MICHL, F.; CONTRERAS, S.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. **Catalysis Today**, v. 76, pp. 291-300, 2002.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, pp. 247-255, 2001.

SABATE, J.; ANDERSON, M. A.; KIKKAWA, H.; EDWARDS, M.; HILL, Jr. C. G. A kinetic-study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO₂ membranes supported on glass. **Journal of Catalysis**, v. 127, pp. 167-177, 1991.

SANTANA, H.; BONACÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, pp. 807-811, 2003.

SANTOS, E. O. **Caracterização, Biodegradabilidade e Tratabilidade do Efluente de uma Lavanderia Industrial**. 2006, 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2006.

SAQUIB, M.; TARIQ M. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, pp. 301-311, 2008.

SAX, N. I. **Dangerous Properties of Industrial Materials**, 8th ed., Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.

SCHEEREN, C. W. **Investigação da degradação de corantes industriais por meio de processos avançados de oxidação**. 2002. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul. 2002.

SELVAM, K., MURUGANANDHAM, M.; SHOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. Enhancement of UV-assisted photo-Fenton degradation of reactive orange 4 using TiO₂ –P25 nanoparticles. **Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 54, pp. 241-247, 2007.

SIDDIQUE, M., FAROOQ, R., KHAN, Z. M., KHAN, Z., SHAUKAT S.F. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. **Ultrasonics Sonochemistry** v. 18, pp. 190–196, 2011.

SIMOND O.; SCHALLER V.; COMNINELLIS C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42 n. 13-14, pp. 2009-2012, 1997.

SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2002, 117 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2002.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, pp. 271-286, 2003.

TANIYASU, Y.; KASU, M.; MAKIMOTO, T. An aluminum nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nm. **Nature**, v. 441, pp. 325–328, 2006.

TAYADE, R. J.; NATARAJAN, T. S.; BAJAJ, H. C. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, pp. 10262-10267, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TOLEDO, R. A. S. 3R-Reduzir, Reciclar, Reaproveitar. **Revista Química Têxtil**, v. 74, pp. 8-14, 2004.

TSUI, S. M.; CHU, W.; FUNG, P. C; SIN, K. M. Removal of hydrophobic dyestuff from dyeing wastewater by photo-sensitization process. **Water Science and Technology**, v. 43. n. 2, pp. 305-312, 2001.

TWARDOKUS, R. G.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, n.79, pp.32, 2005.

VCC - Visual Communications Company, Inc. USA. Disponível em: <http://vcclite.com/>. Acesso em 29 Mai. 2013.

VLYSSIDES, A. G.; PAPAIOANNOU, D.; LOIZIDOY, M.; KARLIS, P. K.; ZORPAS, A.A. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. **Waste Management**, v. 20, pp. 569-574, 2000.

WANG, W.; KU, Y. Photocatalytic degradation of reactive red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. **Water Resource**, v. 40, pp. 2249–2258, 2006.

WAYNE, R. P. Principles and Applications of Photochemistry, Oxford Science Publications, Oxford, 1988.

WIENDL, W. G. Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários. IN: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ABES, Rio de Janeiro, RJ, 1998.

YANG, J. L.; CHEN, H. C. Toxic effects of semiconductor metal gallium on common carp (*Cyprinus carpio*). **Acta Zoologica Taiwanica**, v. 13, n. 2, pp.63 -72, 2002.

YUZHU, F.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 3, pp. 251-262, 2001.

ZANELLA, G. **Estudo de Soluções para Problemas de Poluição na Indústria Têxtil Utilizando-Se Processos Oxidativos Avançados**. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

ZANONI, M. V. B.; BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoânodos de Ti/TiO₂. **Química Nova**, v. 32, n. 1, pp. 67-71, 2009.

ZHIYONG, Y. A. E.; KEPPNER, K. B.; LAUB, D. C.; MIELCZARSKI, E. D.; MIELCZARSKI, J. D. Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene–TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, pp. 63-71, 2008.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.